

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2013

Bc. Hana Srbová

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: N3108 Průmyslový management

Studijní obor: 3106T013 Management jakosti

LIBS ANALÝZA PRVKOVÉHO SLOŽENÍ
PRACHU METODOU STĚRU

LIBS ANALYSES OF THE ELEMENTAL
COMPOSITION OF DUST SMEAR METHOD

KHT-168

Diplomantka: Bc. Hana Srbová
Vedoucí práce: Ing. Mária Průšová
Konzultant: prof. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Rozsah práce

Počet stran textu....53

Počet obrázků30

Počet tabulek.....4

Počet grafů.....9

Počet stran příloh..12

Zadání diplomové práce

(vložit originál)

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Mou milou povinností je touto cestou poděkovat osobám, které mi byly nápomocny při tvorbě této práce a také těm, které mě podporovaly v průběhu celého mého studia.

Tímto bych ráda poděkovala své vedoucí práce Ing. Márii Průšové za cenné rady, připomínky a přístup při vedení mé diplomové práce.

Těž bych chtěla poděkovat konzultantovi prof. Ing. Jakubovi Wienerovi, PhD. za odborné rady a připomínky na konzultacích při vypracování této práce.

V neposlední řadě bych chtěla věnovat poděkování svým nejbližším, přátelům a rodině za jejich důvěru a psychickou podporu po celou dobu svého studia a také při psaní této diplomové práce.

Hana Srbová

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá prvkovým složením prachu metodou stěru, který je analyzován pomocí LIBS. V teoretické části je popsáno využití LIBS a jejích přínosů v různých oblastech, zmíněny jsou také dosavadní metody stěrů povrchů. Experimentální část je zaměřena na nanášení prachových částic na textilní materiál, provedení stěrů a hledání vhodné metody měření na LIBS.

Na závěr je uvedeno zhodnocení výsledků a diskuse.

KLÍČOVÁ SLOVA:

LIBS, stěr, metody stěru, prach, prachové částice, povrch

ABSTRACT

This thesis deals with the elemental composition of dust smear method, which is analyzed using LIBS. In the theoretical section there is described the use of LIBS and its benefits in various areas. There are also current methods of skimming surfaces mentioned. The experimental part focuses on the application of dust particles on textile materials, workmanship smears and identification of appropriate metrics for LIBS.

The paper concludes with evaluation of results and discussion.

KEYWORDS:

LIBS, smears, smear method, dust, particles of dust, surface

Obsah

ÚVOD.....	8
REŠERŠNÍ ČÁST.....	9
1 Metodika spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)	9
1.1 Významné milníky ve vývoji metody LIBS	9
1.2 Oblasti použití metody.....	11
1.3 Přehled současného stavu použití	14
1.4 Nevýhody vs. výhody LIBS.....	17
1.4.1 Nevýhody	17
1.4.2 Výhody	17
2 Spektrometr LEA – S500.....	19
2.1 Aplikace	21
2.2 Obecné laboratorní podmínky užívání Lea S-500	22
2.3 Základní součásti LEA S-500	22
2.3.1 Laser	23
2.3.1.1 Vlastnosti laseru	23
2.3.1.2 Základní princip laseru	23
2.3.1.3 Veličiny charakterizující lasery	25
2.3.1.4 Komponenty laseru	25
2.3.1.4.1 Druhy laserů.....	25
2.3.2 Spektrograf.....	27
2.3.3 CCD detektor.....	28
2.3.3.1 Princip CCD detektoru	28
2.3.4 Hardware-software systém (HSS)	28
2.3.4.1 Software	29
2.3.5 Tvorba plazmatu	30
3 ICP - EOS metoda.....	31
3.1 Analytické metody založené na atomové spektrometrii	33
4 Stěry	34
5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	38

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
6 Použité materiály a pomůcky	39
6.1 <i>Materiály a pomůcky.....</i>	39
6.2 <i>Tvorba stěru prachu s obsahem chromu</i>	40
6.2.1 Pokus č. 1	40
6.2.2 Pokus č. 2	41
6.3 <i>Tvorba stěru prachu v reálném prostředí.....</i>	43
7 Stanovení koncentrace chromu v textilním materiálu	45
7.1 <i>Metoda LIBS.....</i>	45
7.1.1 Pokus č. 1 - metody měření na Lea-S500.....	46
7.1.2 Pokus č. 2 - metody měření ředěného barviva na Lea-S500	48
7.1.3 Pokus č. 3 – měření pomocnou linií.....	49
7.2 <i>Metoda ICP-EOS.....</i>	49
7.2.1 Použité materiály a pomůcky.....	49
7.2.2 Vzorky z reálného prostředí.....	51
8 Výsledky a diskuze	52
8.1 <i>Měření v příčném směru – pokus č. 1.....</i>	52
8.2 <i>Měření v podélném směru pomocí šablon – pokus č. 2.....</i>	54
8.3 <i>Zjištění obsahu chromu metodou ICP</i>	55
8.4 <i>Zjištění obsahu prvků v reálném prachu.....</i>	56
8.4.1 LIBS.....	56
8.4.2 ICP – OES	58
ZÁVĚR.....	59
Použité zdroje, literatura	61
Seznam použitých symbolů a zkratk	65
Seznam použitých obrázků	67
Seznam použitých grafů	68
Seznam tabulek	69
Seznam příloh	70

Úvod

To, co by před několika desítkami let trvalo několik dní, či týdnů, může být v dnešní době, díky novým, moderním přístrojům a technologiím, zjištěno během několika „okamžiků“. Za relativně krátký časový úsek, je možné i z velmi malého vzorku, získat velké množství informací.

Jednou takovou technologií je i metoda LIBS, která je prováděna na námi používaném spektrometru Lea S500. Jedná se o moderní materiálovou analýzu, která již dnes svými klady i výsledkami konkuruje stávajícím, ověřeným, standardním metodám. Čím dál častěji je jí věnována velká řada odborných článků na její použití a stále nachází nová uplatnění v nejrůznějších oblastech pro analýzu prvků.

Ve své práci se zaměřuji na stěry prachu a jejich analýzu metodou LIBS. Pomocí stěru je možné získat prachové částice z různých povrchů, které jsou kontaminovány látkami z okolí, ve kterém se neustále pohybujeme. Pomocí této metody je možné zjistit jaké prvky jsou v získaném vzorku obsaženy, případně v jakých koncentracích (intenzitách) se nacházejí.

Cílem práce je nalézt vhodnou metodu pro měření prvkového složení prachu na LIBS v závislosti na získání co nejpřesnějších výsledků.

Diplomová práce je rozdělena do dvou částí. První část je teoretická, kde je rozebrána metoda, popsána funkce a využití. V neposlední řadě možnosti uplatnění a zpracované zahraniční odborné publikace. Dále jsou zpracovány i poznatky ohledně metod stěrů.

V praktické části práce bylo provedeno několik experimentů, které byly dále analyzovány metodou LIBS a standardní analytickou metodou, optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Každý z těchto experimentů je popsán a vyhodnocen.

REŠERŠNÍ ČÁST

Tato část diplomové práce je zaměřena na seznámení se s analytickými metodami materiálové analýzy a na jejich použití v různých oblastech. Především tedy na LIBS, jeho vývoj, použití atd. a ICP-EOS. Dále je zaměřena na používané metody stěru prachu a jejich získané poznatky.

1 Metodika spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Libs = Laser Induced Plasma Spectroscopy. Laserová spektroskopie je moderní a rychlá metoda materiálové analýzy. V dnešní době je již samotným oborem, který se neustále vyvíjí. Využívá se pro detekování jednotlivých chemických prvků záření mikroplazmatu, které je vytvořeno na povrchu daného zkoumaného vzorku, v jakémkoli skupenství, vodivého i nevodivého, laserovým pulsem [1, 2, 3].

1.1 Významné milníky ve vývoji metody LIBS

- 1960 Významný průlom v aplikované fyzice. Fyzik Theodor Maiman vyvíjí první pulzní laser, rubínový laser.
- 1962 Brech a Cross poukazují na první užitečné laserové indukované plazmy na povrchu.
- 1963 Vývoj obřího pulsu neboli Q-switched laseru (laserová jiskra). Počátek analytického použití laserového plazmatu na povrchu, jedná se tedy o zrození laserem buzené spektroskopie. První zpráva o vytvoření plazmy v plynech.
- 1964 Představena časově-rozlišitelná spektroskopie laserem indukované plazmy.
- 1966 Tavené kovy analyzovány pomocí metody LIBS.
- 1966 Zjištěny charakteristiky laserem vyvolaných jisker ve vzduchu.
- 1971 Zkoumání biologických materiálů pomocí LIBS.
- 1978 Spektrochemická analýza aerosolů pomocí laseru.
- 1980 LIBS použito pro diagnostiku koroze v jaderných reaktorech.
- 1982 První použití akustických vlastností laserem generované plazmy.
- 1984 Provedena analýza kapalných vzorků a nebezpečných aerosolů.

- 1988 Pokusy o zvýšení intenzity spektrálních čar externím elektrickým a magnetickým polem.
- 1989 Pomocí metody laserového plazmatu zjištěny kovy v půdě.
- 1992 Přenosná jednotka aparatury LIBS pro monitorování povrchových nečistot.
- 1995 Předvedení LIBS pomocí dodávky optických vláken z laserových pulsů.
- 1997 Užití metody LIBS pro identifikaci pigmentu v uměleckých dílech, kresbách.
- 1999 S pomocí LIBS zkoumáno usazování zbytkových kovů v zubech.
- 2000 Předvedení LIBS v projektu pro Nasa.
- 2000 První mezinárodní konferenci o LIBS – Pisa, Itálie.
- 2002 Druhá mezinárodní konference o LIBS – Orlando, Florida.
- 2004 Třetí mezinárodní konference o LIBS – Malaga, Španělsko.
- 2004 LIBS schváleno pro rok 2009 pro misi na Mars [4].

1.2 Oblasti použití metody

Jak již bylo zmíněno, LIBS je metoda materiálové analýzy. Využití má jako kvantitativní nebo kvalitativní metoda, především analytická metoda, která má velmi široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, ale i vědeckých výzkumech. Jednotlivé oblasti použití lze rozdělit do následujících skupin:

a) Slitiny a hutní vzorky

- analýza slitin mosazi, niklu, zirkonu a slitiny mědi a různých druhů oceli
- identifikace slitin pod vodou
- kovové slitiny – především analýza ocele, při tavení je monitoring výrobního procesu. Kontrola jakosti kovových výrobků.
- analyzování zlatých šperků a drahých slitin jako Au, Cu a Pd

b) Životní prostředí

- životní prostředí, zemědělství a potravinářský průmysl – kontaminace vod, rozklad toxických látek v oblasti flory.
- ekologické analýzy – vody, půdy, stroncium v mořských řasách
- analýza surové ropy
- kvantifikování toxických kovů v odpadních vodách do místní čistírny barvy výroby
- sledování procesu čištění pobřežních skal kontaminovaných únikem ropy z ropných tankerů
- kontaminace pobřežních vzorků (kůra, listy, půda, horniny, kameny) z oblasti s vysokou průmyslovou činností
- analýza těžkých kovů v půdě
- koncentrace vápníků v hloubkových profilech půd
- stanovení celkového uhlíku a dusíku v půdě

c) Archeologické materiály a umělecké předměty

- analýza historických předmětů a materiálů či předmětů z podmořského světa, dále rozlišování barviv v dokumentech
- identifikace složení lakovaných povrchů, pigmentů a přísad potřebných k obnovení například keramiky, olejových maleb, apod.
- zjištění technologického typu dávných slitin související se změnou ŽP
- přezkoumávání výroby a zdobení keramiky, šperků a kovových artefaktů nalezených při archeologických vykopávkách.
- ochranné nátěry na historických a archeologických kovových objektech
- detekce různých archeologických materiálů ponořených v mořské vodě – železo, měď, mramor, dřevo, atd
- sochařství – monitoring děl v rámci jejich čištění případně restaurování.
- stanovení pigmentu a inkoustu v různých typech lakovaných uměleckých dělech, rukopisech, u oltářů, malovaných strukturách
- identifikace barev u současných uměleckých tisků
- rozřazení keramiky dle původu, glazované keramiky, vícevrstvé keramiky – lesk, pigmentová dekorace na povrchu
- identifikace hrnčířských skupin římských osad
- analýza silikátů
- stanovení bílého mramoru starověkých lomů a mramorové inkrustace
- monitorování čistících procesů uměleckých artefaktů – např. čištění znečištěného pískovce a středověkého skla, barevných kreseb

d) Farmaceutické výrobky

- analýza roztoků různých léčiv, vod
- identifikace vícesložkových farmaceutických tablet
- stanovení tloušťky a jednotnosti povlaku tablet

e) Lékařské a biologické aplikace

- detekce stopových prvků na/v kůži, rohovce, vlasech, zubech apod.
- analýza důležitých minerálů a hromadění potenciálně toxických prvků v tkáni vlivem ŽP a dalších lékařských nebo biologických faktorů
- zjišťování koncentrace poměru prvků v normálních a maligních nádorových buňkách
- určení elementárních složek močových kamenů

f) Armáda a bezpečnostní složky

- odhalování teroristických hrozeb, zabezpečení ochrany
- detekce nášlapných min
- analyzování energetických materiálů a výbušnin

g) Forenzní analýza

- určování zbytku střelného prachu na kůži
- detekování různých druhů úlomků, chemických stop

h) Další aplikace

- odpadové hospodářství – klasifikace a identifikace plastů.
- automobilový průmysl – studium platinových kovů v katalyzátorech
- elektrotechnický průmysl – analýza tenkých vrstev
- detekce pylů (bioaerosolů)
- složení nanoaerosolů
- výzkum – horniny a biologické stopy na Marsu [1,5]

1.3 Přehled současného stavu použití

Metoda Libs je v dnešní době velmi hojně využívána, především pro svou rychlost a nenáročnost přípravy vzorku. Je možné ji aplikovat v nejrůznějších oborech, o čemž vypovídají vědecké práce a odborné články, které se touto metodou zabývají.

Autoři *M. Corci, G. Cristoforetti a spol.* [6] se zaměřují na konkrétní techniku, analyzování minerálních vlasových tkání. Koncentrace hlavních minerálů přítomných v lidských vlasech se měří na několika subjektech. Zároveň se porovnává s výsledky získanými pomocí komerční analytické laboratoře, pro stanovení výskytu otravy těžkými kovy ve vlasech. Minerální analýza vlasové tkáně je nejrozšířenější technika pro detekci otravy kovu u osob, které jsou tomu vystaveny v práci nebo environmentálním rizikům. Tato analýza ve vlasech byla rozšířena i na prvky, které nezpůsobují otravu, pomocí nichž by bylo možné pochopit zdravotní stav daného subjektu.

Umožňuje stanovení relativních koncentrací nejzajímavějších prvků ve vlasech, na úrovni několika mg/% (miligramů na 100 gramů materiálů, v dávce 1 mg/% = 10 ppm v hmotnosti), pracujícím na jednom vlase bez předčištění, a měření jejich poměrů koncentrace. Na stejném vlasu je také možnost sledování v čase kolísání obsahu minerálních látek ve vlasech.

Ohledně forenzních a soudních aplikací se ve svém článku zmínil *Bush* [7] v rozhovoru s profesorem *Allmirellim*, zabývajícím se právě uplatněním LIBS ve forenzních aplikacích. Uvádí, že pomocí této techniky je možné analyzování skla z místa činu a porovnat jej se sklem ze známého zdroje. Tímto je možné určit, že skleněné vzorky sdílejí společný původ výroby, tj. vyrobeny ve stejném zařízení v rámci nějakého času výroby. Provádí také analýzy půdy, kdy porovnávají vzorky půdy a přidružené vzorky půdy z podobného původu. V tomto oboru je v současné době nejpoužívanější technikou pro elementární analýzu mikro-X-ray fluorescence (μ XRF), poté laserová ablace-indukčně vázanou plazmou hmotnostní spektroskopie (LA-ICP-MS). Ovšem LIBS nabízí oproti dvěma již zmíněným metodám své výhody a vytváří podobné důkazní informace.

Z forenzních aplikací vychází taktéž *Martin, Labbé a spol.* [8], kteří se zaměřují na kombinaci LIBS s vícerozměrovou analýzou. Použití je možné k analýze chemického složení letokruhů růstu stromů, v závislosti na vnějších parametrech, jako jsou změny v klimatu, lesní požáry, a poruchy zahrnující lidské činnosti. Využití této technologie je

pro stanovení charakteristického spektra dřeva vystaveného lesním požárům, detekování výskytu požáru ve stoncích, dále také analyzování lidských ostatků, implantovaných protéz.

Jako vzorky pro provedení analýzy byly odebrány kůra stromu, půdní vzorky, dva vzorky kremačního popelu a vzorek protézního implantátu. Následné vyhodnocení provedly LIBS případně ještě ICP-MS a vícerozměrná analýza. LIBS technikou bylo tedy prokázáno, že je velmi všestranná v detekci prvků přítomných v řadě různých prostředí a forenzních aplikací.

Ve své práci autor *Pathak* [9] uvádí využití metody LIBS v medicíně, přesněji řečeno na žlučových kamenech. Žlučové kameny byly získány od pacientů ze severovýchodní oblasti Indie (Assam), kteří podstoupili operaci. Cílem této studie bylo zhodnotit rozdíly jednotlivých složek různých vrstev žlučových kamenů.

Prvkové složení žlučových kamenů závisí na mnoha faktorech, včetně především dietních živin přijatých od pacientů. Aby se zabránilo tvorbě žlučových kamenů uvnitř žlučníku, je důležité znát jejich složení.

Žlučové kameny shromážděné ze severovýchodu Indie jsou zvláště bohaté na minerály, vápník, hořčík, měď, železo, křemík, sodík a draslík. Zejména minerální složení žlučových kamenů může odrážet stravovací návyky a kulturu lidí v severovýchodním regionu. Především přítomnost vápníku, hořčíku, mědi, železa, sodíku a draslíku ve žlučových kamenech mohou souviset s konzumací čaje jako nejoblíbenějšího nápoje v Assam. V minerálním složení černých čajů byla zjištěna přítomnost různých minerálů jako fosforu, draslíku, vápníku a hořčíku včetně manganu, železa a mědi. Tyto minerály zejména vápník, hořčík a draslík ze žlučových kamenů mohou být rovněž odvozeny od tradiční zeleniny severovýchodní oblasti Indie, která je obdařena velkým množstvím genetických zdrojů rostlin. Lze tedy říci, že společná tradiční zelenina a jejich čaj jsou zodpovědné za vysoký obsah minerálů zejména vápník, hořčík, sodík a draslík žlučových kamenů ze severovýchodní oblasti Indie.

Dalším příkladem využití v medicíně zmiňuje *Hamzaoui* [10], který se zaměřuje na diagnózu nehtů ovlivněnou onychomykózou nebo-li plísňovou infekcí. Porovnávali se zde koncentrace vápníku, sodíku, a draslíku u normálních a patologických nehtů, pomocí srovnání intenzit. Srovnání byla provedena pro nehty od stejných osob, a měření

za stejných podmínek. V tomto případě se jednalo o první LIBS aplikace pro analýzu patologických nehtů. V této studii byl založen zřetelný rozdíl v LIBS spektrech normálních a patologických nehtů, v rozložení jejich intenzity vápníku, sodíku a draslíku. Intenzity poměrů těchto prvků mohou být použity k určení poměru koncentrace prvků v testovaných nehtech.

Z oblasti medicíny přispívá i *Singh* [11] svým článkem o rychlé identifikaci zubů postižených kazem. Prvky zjištěné v zubu vzorku byly: vápník, hořčík, měď, zinek, stroncium, titan, uhlík, fosfor, vodík, kyslík, sodík, a draslík. Výsledky ukázaly, že kazem zasažená část obsahovala menší množství vápníku a fosforu v porovnání se zdravou částí zubu vzorku. Zatímco postižená část vzorku zubu obsahovala vyšší obsah hořčíku, mědi, zinku, stroncia, uhlík, sodík a draslík. Bylo zjištěno, že vodíku a kyslíku bylo méně ve zdravé části oproti postižené části zubního vzorku. Hustota vápníku a fosforu, které jsou hlavní matice zubů, bylo méně v postižené části než ve zdravé části. Zubní vzorky s a bez kazu byly chirurgicky odstraněny skupině dospělých pacientů ve věku 50-60 let.

LIBS studie lidských zubů odhalila zvýšené koncentrace mědi kazem postižených částí ve srovnání se zdravou částí zubu. Měď může být odvozena z mnoha druhů jídel, pitné vody, a ze vzduchu. Z těchto důvodů je absorbována měď každý den při běžném jídle, pití, a dýchání. Absorpce mědi je nezbytná, ale velké koncentrace mohou způsobit zdravotní problémy.

Taková aplikace LIBS bude velmi užitečná ve stomatologii, přímé identifikaci zubů postižených kazem během vrtání děr a odstraňování plaku.

Autoři *Melessanaki, Ferrence a spol.* [12] aplikovali metodu LIBS na analýzu keramických a kovových artefaktů nalezených při archeologických vykopávkách v Řecku. Tato analýza poskytla archeologům a historikům významné informace o použití a původu archeologických objektů, jakožto i materiálů, které byly použity. Může dopomoci k identifikaci kompozičních materiálů v keramice na konkrétním místě, nebo na jiném, původně vytvořeném místě. To je důležité, pro technologický pohled za předpokladu systematické a strukturní analýzy, která odhaluje informace o dostupných technikách pro zpracování materiálů k získání konečného produktu. Různé techniky byly také použity pro zjištění struktury předmětů a materiálů.

V této studii se zkoumaly různé keramiky a kovové vzorky z pěti časových období. Vyšetřeny byly malované a glazované keramiky, ale také kovové předměty a klenoty, za účelem zjištění pigmentu nebo charakterizování kovových slitin. Z dosažených výsledků bylo možné zjistit, jaké prvky a metody se používaly ke zdobení, ve kterém období, případně které přetrvávají až do dnešní doby. Z hlediska použití LIBS, je to velmi přívětivý a užitečný způsob k získání potřebných informací.

1.4 Nevýhody vs. výhody LIBS

1.4.1 Nevýhody

- Jedna z největších nevýhod této metody je její pořizování, jelikož se nejedná o příliš levné a jednoduché zařízení, tj. finanční náročnost.
- Složitost systému.
- Náročnost pro získání potřebných norem (semi-kvantitativní).
- Ne příliš velká přesnost, většinou 5-10% v závislosti na homogenitě vzorku, vzorku matrice a vlastnostmi laseru.
- Detekční limity nejsou obecně tak dobré, jako jsou stanoveny, uvedeny.
- Pravděpodobnost nebezpečí poranění oka vlivem záření laserových pulsů.

1.4.2 Výhody

- Největší výhodou metody je univerzálnost vzorků, může se tedy jednat jak o vzorky pevného, plynného, tak i kapalného složení.
- Jednoduchost a rychlost analýzy - v jednom kroku probíhá ablace a excitační procesy
- Vzorky materiálů mohou být i ve velmi malém množství ($\sim 0.1 \mu\text{g} - 1 \text{mg}$), protože proces nevede k poškození materiálu, který je předmětem testování (non-destruktivní)
- Žádná nebo nezbytně malá příprava vzorků, což vede k většímu pohodlí a minimální šanci ke kontaminaci
- Možnost analyzovat i velmi tvrdé materiály, které jsou těžko rozpustné nebo tavitelné, např. keramika či supravodiče

- Možné zobrazení více elementárních analýz současně.
- U aerosolů mohou být současně analyzovány velikost částic a chemické složení
- Široké pokrytí prvků včetně lehčích prvků, jako například H, Li, N, Na, Mg, O.
- Potenciál pro přímou detekci v rozprašovačích aerosolů (pevných či kapalných částic v plynném médiu).
- Lokální analýza v mikroregionech nabízí prostorovou rozlišovací schopnost cca 1 -100 μg .
- Možnost konstrukce malých přenosných zařízení či a vzdálené měření až ze vzdálenosti 50 m.
- Extrémně rychlá (krátká) doba měření, obvykle několik sekund na jednom místě [1, 13, 14].

2 Spektrometr LEA – S500

Společností SOLAR TII Ltd v Minsku v Bělorusku byl uveden atomový emisní analyzátor LEA-S500. Klíčovým prvkem LEA je originálně navržený laser, používán jako budící zdroj. První model byl navržen pro analýzu vodivých (kovy a slitiny) a nevodivých (sklo, keramika atd.) materiálů.



Obrázek 1: LEA-S500 [15]

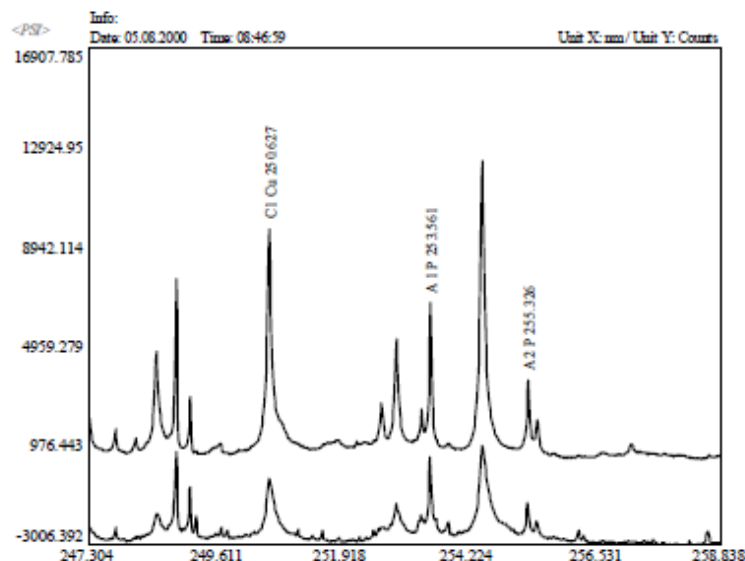
Díky rozsáhlé práci provedené v oblasti výzkumu použití LEA, byly vyvinuty analytické techniky. Tyto techniky mohou být použity k analýze elementárního a hromadného chemického složení v různých materiálech používaných LEA. Hlavním podnětem pro rozvoj původní konfigurace přístroje a softwaru byla především rozmanitost úkolů, [15].

Na tyto techniky, postupy velmi pěkně reagují ve svém článku spoluautoři V. D. Kopachevski a M. A. Krisvosheeva [16]. Seznamují zde s již výše zmíněným přístrojem, který umožňuje analyzovat složení různých materiálů, ať už vodivých či nevodivých a potvrzují jeho použití v metalurgii a žáruvzorném průmyslu.

Především poukazují na nejnovější úspěch ve spektroskopii, laserové technologii a analytickém softwaru. Předmětem jejich práce bylo vyvinout postupy pro studium a přímou analýzu různých materiálů bez jakékoli úpravy vzorku. Zkoumána byla chemická složení rud z Rakouska, skla z Běloruska, Koreje, ale i České republiky, Německa a dalších zemí. Dále také plasty a strusky z litých ocelí České republiky, jílu a keramických forem z Ruska a Ukrajiny. Postupy byly zaměřeny pro měření chemického složení slitin na bázi železa (různých typů oceli z litiny), mědi (mosaz, bronz), hliníku (lité a tvářené) a titanu. Shrnutím bylo, že použití LEA-S 500 může vyřešit i velmi širokou škálu výrobních úkolů. Uplatnění nachází v širokém spektru, jako například hutnictví, strojírenství, sklářství, konstrukční materiály, geologie, věda o materiálech, vědecký výzkum v ústavech a výukové laboratoře a také kriminologii. Originální software, zakládající se na systému Windows, poskytuje kompletní automatizaci k provádění analýzy. Především je zde však zdůrazněno, že zařízení, ve kterých je zdroj spektra excitován laserem, jsou nástrojem budoucnosti. Zlepšením technologií a softwaru pro metody povede k tomu, že tyto nástroje budou na spolehlivé úrovni objevovat řešení nejen vědeckých analytických problémů, ale i problémů ve výrobě engineeringu.

Na výše uvedeném *obrázku 1: LEA – S500*, je zobrazena soustava přístroje. Speciálně vyvinutý Q-switched Nd: YAG laser se používá jako zdroj budicího spektra. Laser vytváří průměrný výkon 1 W na 1064 nm a poskytuje vlastní časový kinetický puls pro opakování.

Úprava povrchu materiálu s impulsy vytváří specifické podmínky pro vznik plazmového oblaku. Za těchto podmínek povrchová vrstva plazmové hustoty a snížená eroze vyvolávají zvýšení intenzity spektrálních čar s vysokou excitační energií, úroveň pozadí klesá a spektrální čáry na *obrázku 2*, se stávají užšími [15].



Obrázek 2: Spektra jednoho a stejného vzorku podrobena konvenčnímu (dolní křivka) a původnímu (horní křivka) laseru [15]

Ukázka prostoru, v němž dochází k buzení spektra, je vybaven speciálním čerpadlem umožňujícím vzduch vyčerpat (až 10⁻¹ Pa) a vytvořit požadovanou atmosféru v členění podle regionu. Vyčerpaný vzduch umožňuje zvýšenou citlivost detekce některých nestálých a obtížně buzených prvků, jako například uhlíku, jehož koncentrace je velmi důležitá pro analýzu oceli.

Spektrograf a paprskový zaostřovací systém, také přispívají k vyšší citlivosti přístroje. Celkový počet optických prvků v přístroji je minimální.

Spektra jsou detekovatelné s vysoce výkonnou CCD-kamerou, speciálně vyvinutou pro krátkodobé pulsní procesy. Realizace uvedené techniky tedy umožnilo vyrobit nástroj s řadou analytických funkcí. Veškeré charakteristiky jsou řízeny počítačem pomocí příslušného softwaru, který umožňuje získat určitý druh informací. [15].

2.1 Aplikace

Laser Elemental Analyzer LEA-S500 je navržen tak, aby:

- určil chemické elementární složení kovů, slitin, skla, keramiky, plastů, lisovaných prášků, kombinovaných a kompozitních materiálů, minerálů a dalších látek a materiálů.
- měřil koncentrace prvků a jejich sloučenin (oxidy) ve vzorku určeném k analýze

- analyzoval povrch vzorku v určených bodech (oblasti) s využitím vybraného umístění a vizualizačních systémů.

Může být využit pro kvalitativní, semi-kvantitativní a kvantitativní analýzy elementárního složení surovin, složek a činidel, nečistot, inkluzí atd. ve všech fázích výroby. Dále pro kontrolu hotových výrobků stavebních materiálů, cihlen, povrchových dolů, skláren a také pro zpracování podniky, laboratořemi a v oblasti výzkumu, [17, 18].

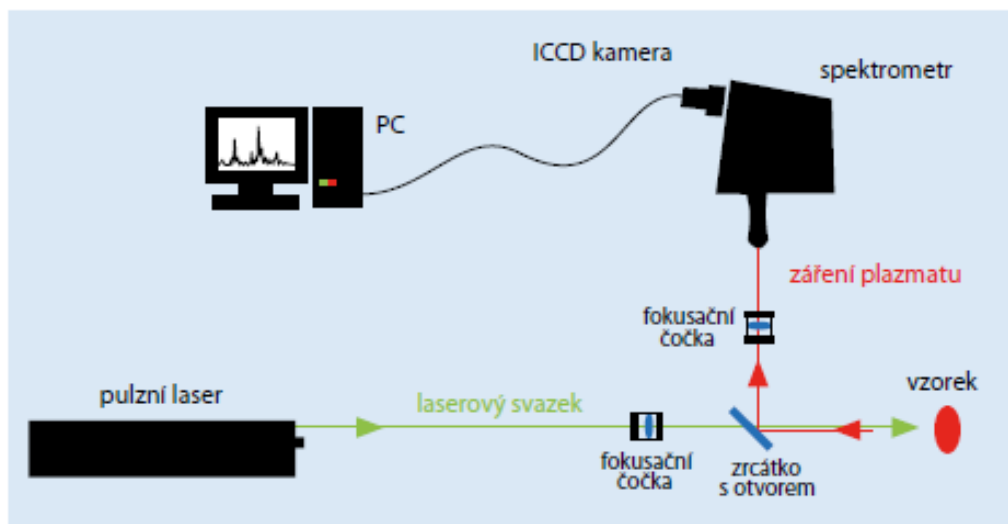
2.2 Obecné laboratorní podmínky užívání Lea S-500

- umístění je vhodné do volného prostoru, který však nesmí být menší než 15 m²
- okolní teplota by se měla pohybovat v rozmezí +10 až +35°C
- relativní vlhkost vzduchu nejvýše 80% při teplotě +25°C
- při provozu by teplota neměla příliš kolísat, během 2 hodin provozu je tolerována změna maximálně 2°C, [18].

2.3 Základní součásti LEA S-500

- pulzní laser
- spektrograf - systém pro sběr, přenos a prostorové rozptýlení světla
- detektor CCD - spektrum systému detekce (detektor)
- hardware-software systému (HSS) pro zpracování a archivaci získaných spekter a analýzy výsledků.

LEA S-500 se skládá nejen z již výše uvedených částí, které jsou zobrazeny na *obrázku 3*, ale i několika výkonových jednotek zajišťujících snadný a jeho bezpečný chod. Jedná se například o evakuační systém k odvádění vzduchu z pracovního prostoru, vizualizační systém na vizualizaci povrchu vzorku či polohovací systém pro vhodné umístění vzorku s ohledem na laser. Dalšími komponentami mohou být například druhý pulzní laser (pro techniku „duble pulse“), laditelný laser pro LIFS techniku, teleobjektiv pro měření na dálku, případně sondy s optickými vlákny, [1, 18].



Obrázek 3: Uspořádání LIBS [1]

2.3.1 Laser

Přístroj, pomocí kterého se vytváří elektromagnetické záření s určitými vlastnostmi, jakými jsou směrovost, monochromaticnost, koherence a velký jas. Tento přístroj se stal v 2. polovině 20. století jedním z nejvýznamnějších technických objevů v této době. Název je složen z počátečních písmen anglických slov Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, což znamená „zesílení světla pomocí stimulované emise záření“. Jedná se tedy o zdroj, světelný zdroj, který vytváří světlo pouze s jednou vlnovou délkou [21, 22, 23].

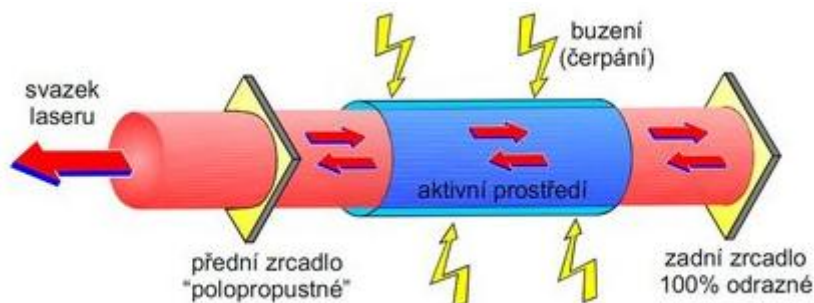
2.3.1.1 Vlastnosti laseru

Laser je monochromatické světlo. Záření má užší spektrum, vyšší monochromaticnost, fázově je uspořádané a světelné vlny mají malou rozbíhavost, [17, 18, 19].

2.3.1.2 Základní princip laseru

Základem každého laseru je tedy aktivní prostředí, které vždy tvoří element, nejčastěji atom. V základním stavu se může nacházet s nižší energií nebo s vyšší energií, ve vybuzeném stavu. Element při přechodu z vyššího do nižšího stavu energie vyžáří foton – kvantum elektromagnetického záření. V tento moment se aktivní prostředí snaží být ve stavu termodynamické rovnováhy. Pomocí buzení je stav narušen a aktivní prostředí převedeno do vybuzeného stavu, kde se nachází větší část elementů s vyšší energií,

tj. inverze populace a dochází k přeměně energie v aktivním prostředí na proud fotonů procesem stimulované emise. Pomocí druhu buzení a vytvořeného optického rezonátoru, nejčastěji odraznými zrcadly, je získaná energie vyzářena ve formě laserového svazku, viz. *Základní schéma laseru* obrázek 4, [20,21].



Obrázek 4: Základní schéma laseru[23]

Laser na LEA S-500 se používá pro pulzní zdroj záření, jehož výstup je zaměřen na povrch materiálu, který má být analyzován. Při velmi vysoké hustotě výkonu, je zlomek mikrogramu materiálu vysunut z povrchu procesu známém jako laserová krátkodobá ablace, ale světelné plazma se vytváří na povrchu materiálu. Spektrální záření plazmy poskytuje údaje o elementárním složení materiálu. Specifickým rysem laseru je jeho schopnost pracovat ve dvojité pulsním režimu, kdy jsou dva laserové pulsy s totožnými parametry. Vyrábí se s pulsním zpožděním (0-20 μ s) po prvním pulzu stanoveným provozovatelem, [18].

Double-pulzní režim je ve skutečnosti vysoce-frekvenční režim, kdy jsou dva impulsy generovány s rychlostí opakování pulsů až 1 MHz.

Laserový paprsek je zaměřen na povrchu materiálu pomocí optického systému s variabilní ohniskovou vzdáleností. Na zaostřování 10 ns laserový puls s energií mezi 80 a 150 mJ na místě o průměru 0,2 až 1,2 mm, může na povrchu materiálu získat hustotu výkonu 0,7 až 50 HW/cm².

Současně se na přístroji používá jako systém pro odběr vzorků, materiálovou atomizace, excitaci emisních spekter atomů a v některých případech, jako systém pro přípravu vzorků, [18].

2.3.1.3 Veličiny charakterizující lasery

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1) Výkon | 6) Vlnová délka paprsku |
| 2) Výkonová hustota paprsku | 7) Pulzní frekvence paprsku |
| 3) Množství vyzařené energie | 8) Pulzní provoz |
| 4) Účinnost | 9) Energetická hustota paprsku |
| 5) Velikost | [19, 20, 21]. |

2.3.1.4 Komponenty laseru

Jednotlivými komponentami laseru jsou:

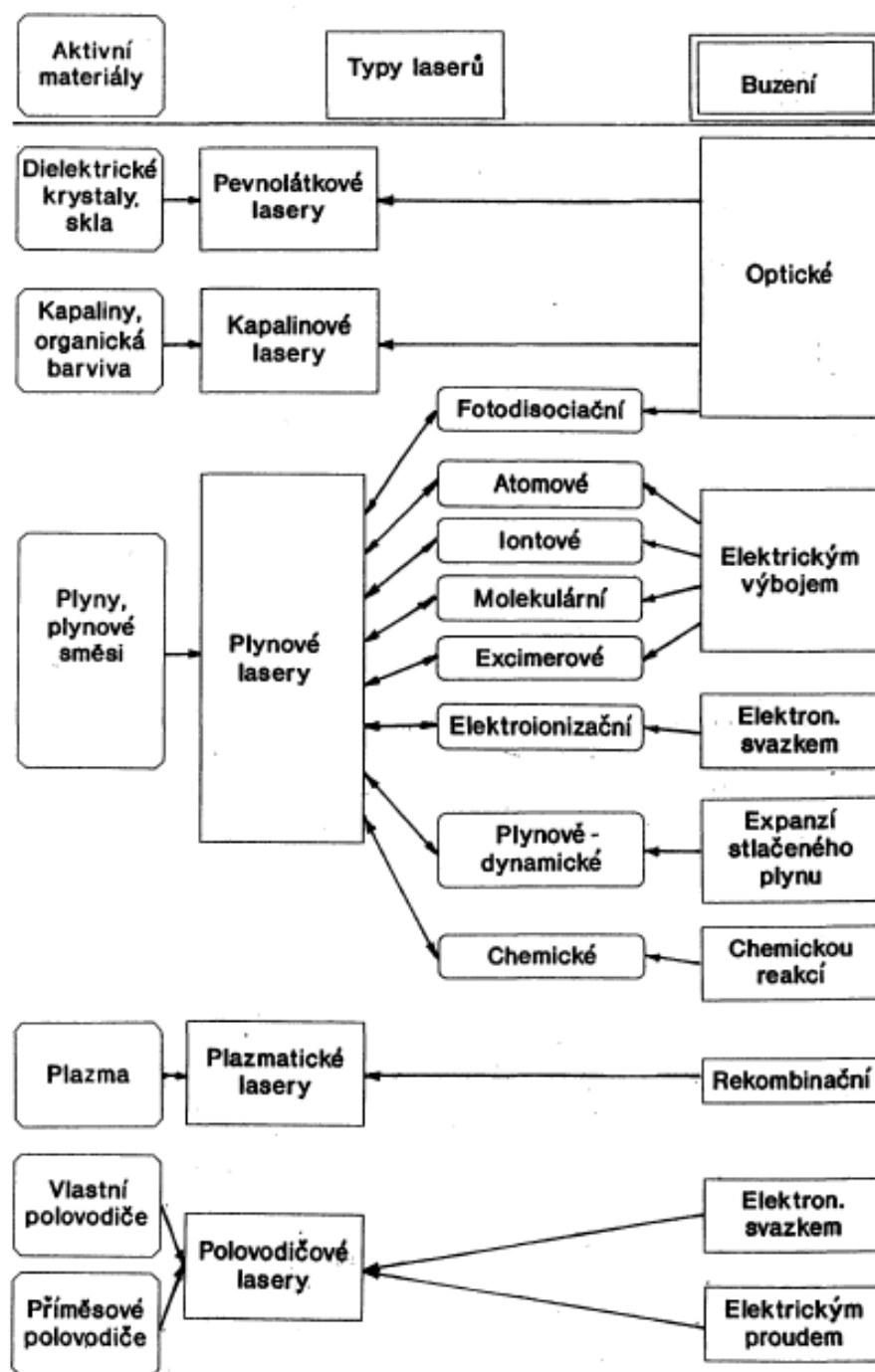
- Aktivní prostředí – zdroj kvantových soustav (jako jsou například plyny, barvivo, plazma apod.)
- Čerpací zdroj – tento zdroj dodává aktivnímu laserovému mediu energii, která pomáhá k tomu, aby dosáhla inverznímu obsazení hladin (v tomto případě to může být elektrický výboj či záblesk světla).
- Optický rezonátor – zde dochází k optickému zesílení, které vzniká kladnou zpětnou vazbou dvou nebo více odrazných zrcadel, [19, 20, 21].

2.3.1.4.1 Druhy laserů

V současnosti je velký počet těchto laserových systémů k dispozici. Je možné je rozdělit dle několika kritérií, jako jsou například časový režim provozu laseru, typ buzení, aktivní prostředí či generované vlnové délky a další. Obecně se však mohou třídit dle, [2, 22]:

- materiálu aktivního prostředí (pevnolátkové, plynové, polovodičové, ostatní lasery)
- časového průběhu intenzity záření (kontinuální, pulsní lasery)
- spektroskopického chování laserů

Mezi nejvýznamnější lasery patří Rubínový laser, neodymový laser, helium neonový laser, argon-iontový laser, excimerové lasery, CO₂ lasery, Ti:safírový laser a barvivový laser, [2].



Obrázek 5: Přehled typů laserů [22]

Spektrometr LEA využívá neodymový pevnolátkový laser, nejčastěji znám pod názvem Nd:YAG se základní vlnovou délkou 1064 nm, blízké infračervené oblasti. Energetické přechody jsou v neodymu základem. Jedná se o čtyřhladinový systém, což vede k vyšší účinnosti laseru a nízkému prahu generace, [2, 22].

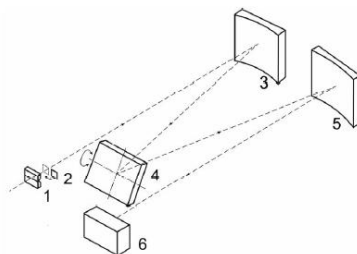
2.3.2 Spektrograf

Spektrograf je využíván pro sběr elektromagnetického emitovaného záření excitovaných atomů v plazmě. Dále také pro prostorové rozptýlení světla na jeho monochromatické složky, k detekci atomových emisních spekter.

Konstrukční parametry spektrografu lze zvolit podle látek a materiálů, které mají být analyzovány a prvků, které mají být identifikovány.

Spektrální odezva, rozlišení a výkonnost jsou hlavními parametry spektrografu. Lineární rozptyl je nejvíce informativní parametr analyzátoru, pomocí kterého se charakterizuje lineární vzdálenost (měřeno v ohniskové rovině zařízení) mezi nosníky dvou blízkých vlnových délek - $d\lambda$ / $d\lambda$, uvedeno v jednotkách mm / nm. Pokud je to nutné, může být tato jednotka měření snadno přeměněna na $d\lambda$ / pixel, což bude skutečná přípustná hodnota přístroje využívající detektoru CCD.

Tento lineární rozptyl difrakční mřížky funkčně souvisí s hustotou roštu drážky a také s ohniskovou vzdáleností cíle detekčního systému. Čím větší počet drážek na milimetr a větší ohnisková vzdálenost, tím více spekter vlnových délek může být analyzováno. S rostoucí hustotou drážek se lineární rozptyl také zvyšuje, [18].



Obrázek 6: Schéma spektrálního toku [18]

V ohnisku kolového zrcadla 3 se nachází vstupní štěrbina 1. Kombinace štěrbiny 1 a zrcadla 3 umožňuje světelným paprskům paralelně dopadat na difrakční mřížku 4. Tato difrakční mřížka 4 se používá pro rozptyl elektromagnetického záření na jeho monochromatické složky. Kulové zrcadlo 5 je používáno pro výrobu monochromatického obrazu vstupní štěrbiny 1 v ohniskové rovině, kde se nachází vstup pro okno detekčního systému 6, [18].

2.3.3 CCD detektor

Charge Coupled Devices, neboli nábojově vázané prvky, jsou velice citlivé detektory. Jedná se o pevnolátkové, polovodičové obrazové sensory. Tyto kamery poskytují přímo v digitální podobě snímky, které jsou pomocí počítačů zpracovatelné.

CCD detektory jsou používány v nízkoprocentních zobrazovacích úrovních osvětlení, Ramanově spektroskopii, mikroskopie, non-destruktivní inspekci či lékařských aplikacích, [18, 23, 24].

2.3.3.1 Princip CCD detektoru

Jedná se o schopnost převádět světlo na elektrický signál. V polovodiči se s přicházejícím světlem vytváří elektrický náboj – elektrony. Jelikož je na čipu vytvořen negativní svislý val, který způsobuje, že odpuzuje elektrony, nemohou se tedy po čipu volně pohybovat. Pomocí systému vodorovných elektrod, které jsou také s negativním nábojem, vytvářejí na čipu mřížku. V této mřížce představuje každý čtvereček místo, ze kterého elektron neunikne. Tento čtvereček poté představuje právě jeden obrazový bod, známý jako pixel – nejmenší čtvereček obrazu. Pixely, které jsou vystaveny většímu množství světla, nakumulují také více elektronů a naopak.

Základní výhoda CCD čipů oproti lidskému oku je schopnost akumulace náboje po velmi dlouhou dobu. Tak mohou i z velmi slabých zdrojů, světelných zdrojů, nashromáždit postupně dostatek světla, [18, 23, 24].

2.3.4 Hardware-software systém (HSS)

HSS je určen pro řízení, zpracování a archivaci spekter a analýzu dat, skládajícího se z IBM PC osobního počítače a software ATILLA2.

Software ATILLA2 se používá k řízení provozu jednotek LEA. To také umožňuje automatizaci procesů spekter měření, zpracování, detekce a ukládání, zajištění kvalitativní, semi-kvantitativní a kvantitativní analýzy elementárního složení různých látek a materiálů

Klíčovými podmínkami tohoto programu jsou pojmy "region" a "program". Termín "region" (oblast) pochází z výrazu "oblast spektra". To je spektrální detekovatelné pole detektorem na stanovené pozici. Kromě spektra, se oblast také vyznačuje množstvím.

Analytický program je naprogramován na dvě úrovně. Je možné vyvíjet programy samostatně, dle své potřeby či užívat již nastavené, pro opakující se analýzy. Spuštění programu je prováděno posloupností operací. Během těchto operací je prováděna analýza prvkového složení vzorku umístěného v pracovní komoře, jeho dokumentace a následná archivace získaných dat, [18, 25].

2.3.4.1 Software

Dnešní pokrok ve vývoji softwaru je zajištěn využitím interních algoritmů a kontrolních funkcí v kombinaci s výpočty. Tento přístup k softwaru umožňuje řadu funkcí, které mají být realizovány bezkompromisně jednoduchým rozhraním, kdy v každém jednotlivém případě, uživatel získá informace, které potřebuje. To znamená, že s vývojem nějaké nové analytické techniky, budou zároveň nakonfigurovány parametry přístroje a optimální uživatelské rozhraní. V důsledku toho může jeden a tentýž softwarový program využívat expert – kriminalista, technolog v chemickém podniku nebo operátor ve výrobě.

Software nabízí řadu funkcí, jako jsou například:

- dostupnost zobrazení povrchu vzorku na monitoru při analýze
- automatické řízení
- automatickou kalibraci vlnové délky
- systém kontroly stability
- globální re-kalibrace
- databázi typů materiálů
- automatickou identifikaci druhu materiálu a základního elementu
- databáze pro vedení vlnových délek
- údaj o odchylce od stanoveného typu materiálu
- kontrolu nečekaných nečistot
- kontrolu kvality a spolehlivosti výsledků analýzy
- grafické znázornění analytických signálů

- kontrolu vedení profilu
- výtisk a matematické zpracování výsledků analýzy [15, 18].

2.3.5 Tvorba plazmatu

Při LIBS je využíván laserový paprsek, který je přes čočku zaostřen na povrch určitého vzorku. Průměr svazku v ohnisku může být i velmi malý. Při použití vhodné optiky může velikost kráteru být i pod 1 μm . Energie pulzu, která je zaostřena na malou plošku způsobí, že atomy vzorku „absorbují“ fotony. Intenzivní ohřívání vzorku způsobuje, že je do materiálu vedeno teplo. A na povrchu tohoto materiálu se vytváří malá vrstva roztaveného materiálu. Pokud nastane stav, kdy je překročeno teplo varu daného materiálu, dochází k vypařování vzorku. Vzniklé páry pohlcují energii laseru, expandují a vznikají plazmatické útvary. Po skončení laserového pulzu plazma chladne a v emisním spektru se objevují atomové či iontové čáry prvků. Záření za pomoci optických kabelů může vést do spektrometru, který slouží k detekci emisních čar prvků z požadované části spektra, [1, 18, 26].

3 ICP - EOS metoda

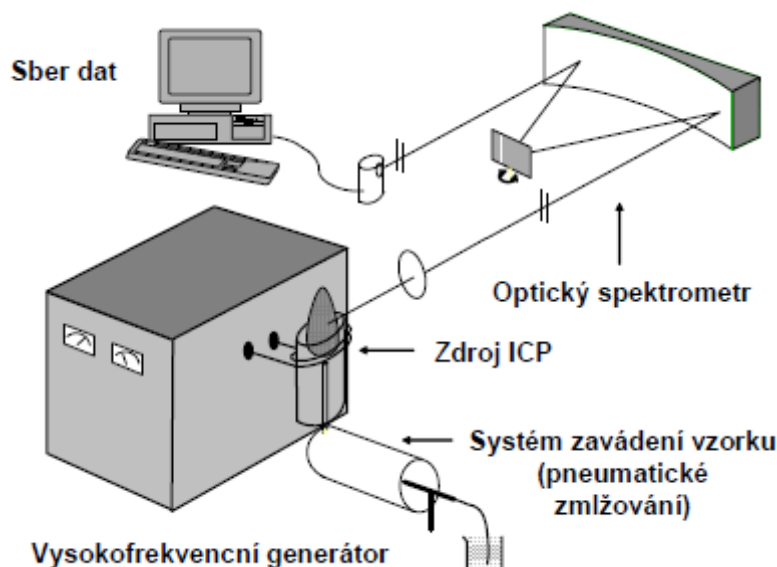
Jedná se o optickou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem, která je využívána již po několik desetiletí pro chemickou prvkovou analýzu. ICP bylo vyvinuto pro optické emisní spektrometrie ve Velké Británii v 60. letech 19. stol. a první komerčně dostupný ICP – OES nástroj představen v roce 1974.

Metoda ICP (indukčně vázané plazma) bývá označována též jako atomová emisní spektrometrii (ICP-AES). Představuje významný nástroj pro stanovení kovů v mnoha různých matricích a nejpoblárnější analytický nástroj pro stanovování stopových prvků a jejich koncentrací, nižších než 1 ppm (mg vzorku / kg materiálu) v mnoha typech vzorků.

Příklady analyzovaných vzorků v jednotlivých kategoriích

- a) Zemědělství a potravinářství – živočišné tkáně, nápoje, krmiva, hnojiva, česnek, živiny, pesticidy, půdy, zeleniny atd.
- b) Biologie a lékařství – mozková tkáň, krev, kosti, ryby, mléko, léčiva, séra, pyl aj.
- c) Geologie – uhlí, minerály, zkameněliny, rudy, fosilní paliva, půdy, vody
- d) ŽP a vody – solné roztoky, pitná voda, minerální voda, prach, strusky, půda
- e) Kovy a slitiny – hliník, drahé kovy atd.
- f) Organické – lepidla, aminokyseliny, kosmetika, aminokyseliny, barviva, maziva, oleje, rozpouštědla a jiné

Nejčastěji jsou využívány kapalně vzorky s vodnými roztoky, které jsou ve zředěných minerálních kyselinách. Obsahy prvků se udávají v jednotkách ppm (parts per million), což můžeme vyjádřit jako 1mg prvku / 1 kg vzorku. Výhodou metody je použití pouze kapalných vzorků. Jiné druhy skupenství je tedy nutno převést do roztoku, [27. 28].



Obrázek 7: Schéma ICP – OES [28]

Systém ICP metody se skládá se z následujících částí:

- Systém zavádění vzorku
- Zdroj ICP – vznik výboje a plazmy
- Optický spektrometr – izolace a detekce záření
- Pc – sběr, archivace a vyhodnocení dat

Technika je založena na základě záření vydávající atomy nebo ionty při přechodu z excitovaného stavu do energeticky chudšího, základního stavu. Především zaměřeno na záření ve viditelné a ultrafialové oblasti, cca od 750 nm do 160 nm.

Kapalné a plynné vzorky mohou být podávány injekčně přímo do přístroje, zatímco pevné vzorky vyžadují extrakci nebo rozklad kyselinou, takže analyty budou přítomny v roztoku. Roztok vzorku je převeden zmlžovacím zařízením na jemný aerosol. Ten je pak vnášen nosným plynem do indukčně vázaného plazmového zdroje, který je generován v proudu pracovního plynu, nejčastěji argonu.

V jádru je udržována teplota přibližně 10 000 K, takže aerosol se rychle odpařuje. Prvky analytu jsou osvobozeni jako volné atomy v plynném stavu. Další excitace v plazmě dodává další energii na atomy. Dostatečná energie je často k dispozici k převedení atomů na ionty.

Fotony mají charakteristické energie, které jsou dány energetickými hladinami struktury atomů nebo iontů. Tak vlnová délka fotonů může být použita k identifikaci prvků, z nichž vznikly. Celkový počet fotonů je přímo úměrný koncentraci pocházející z prvku ve vzorku, [27, 28].

Jako každá metoda má své limity, které komplikují měření, tak své má i metoda ICP – OES. Nejčastější problém je, že dochází k náhodnému překryvu velmi blízkých spektrálních čar dvou různých prvků. Dále také k reverzi spektrálních čar - vysoká koncentrace prvku ve vzorku na kalibračních závislostech, což způsobuje odchylky od lineárního průběhu nebo také sorpce prvků na látku. Ovšem i přes některé komplikace tato metoda představuje rutinní analytickou techniku, která našla uplatnění v laboratořích nejrozličnějších průmyslových odvětví při analýze surovin, kontrole jakosti produktů a hodnocení odpadů. ICP-OES je využívána např. v environmentálním a agrochemickém monitoringu, při kontrole kvality vod, půd, potravin apod., [29, 30].

3.1 Analytické metody založené na atomové spektrometrii

- a) Atomová absorpční spektrometrie (AAS) – jedna z nejrozšířenějších analytických metod. Umožňuje stanovení více než 60 prvků na principu absorpce záření volnými atomy v plynném stavu.
- b) Optická emisní spektrometrie (OES) – převážně používána pro analýzu kapalných vzorků. Vzorek je vystaven dostatečně vysoké teplotě, která je schopna transformovat atomy do excitovaného stavu a také je ionizovat. Pro alkalické kovy, které mají nízkou ionizační schopnost, stačí použít plamen s vysokou teplotou.
- c) Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) – zdroj světla je použit k excitaci atomů prvku prostřednictvím přechodu absorpce. Když se tyto selektivně excitované atomy rozpadnou, měří se jejich emise ke stanovení koncentrace stejným způsobem jako v OES.
- d) Atomová hmotnostní spektrometrie (MS) – měří počet jednotlivě nabitých iontů z elementárních druhů uvnitř vzorku, [29, 30].

4 Stěry

Stírání vzorků neboli stěry jsou důležitou technikou pro odhad kontaminujících látek, které jsou nanесeny nebo obsaženy na staveních, domovech nebo i například na venkovním povrchu jako zdroj, kterému je člověk dennodenně vystaven.

Jak uvádějí odborné zahraniční články i odborné zprávy, velmi často se provádějí stěry prachu, zaměřující se na oblast životního prostředí. Prach se vyskytuje všude kolem a jeho obsah může ohrožovat i lidské životy. Obsahovat mohou různé prvky, které zdraví člověku příliš neprospívají. Z toho důvodu jsou velmi často prováděny testy na zjištění koncentrací prvků v prachu, případné jejich snížení (omezení). Existují mnohé metody pro stírání vzorků a každá metoda má své vlastní specifikace pro typ setření, máčecí rozpouštědla apod. Stěr povrchu je tedy velmi důležitá technika pro zjištění odhadu látek na různých druzích povrchů.

Procedury pro sbírku těchto látek mají několik běžných komponent – máčecí rozpouštědlo, sběrná technika a stěry. Tyto procedury se však mohou velice lišit v závislosti na kontaminující látce a povrchu. Na základě vypracované zprávy od US Environmental Protection Agency, známé spíše pod zkratkou EPA a spolupráce s dalšími organizacemi a laboratořemi byl sestaven jakýsi hrubý přehled o stíracích metodách pro identifikaci úrovně stírací technologie a cílový seznam sloučenin. Neexistuje žádný přesný postup, jak získat vzorek stěru bojových chemických látek, organofosfátových pesticidů a dalších toxických, průmyslových chemikálií, [31].

Je důležité vědět, že se jedná o základní techniku pro posouzení povrchové kontaminace. Při vhodném použití média (materiálu) odběru vzorku, ve spojení s vhodným rozpouštědlem, ovšem mohou být i suché, lze typ a množství chemikálie na konkrétním povrchu identifikovat setřením dostatečné plochy a následně jeho analyzováním. Tato technika je rychlá a snadná, pro stanovení chemikálie umístěné na povrchu.

Ačkoli se stěry vzorku velmi často používají, metody a materiály s tím spojené se značně liší. Ve většině případů se jedná o manuální proces. Tlak, který je při vykonávání tohoto procesu použit, se však může mezi jednotlivými operátory lišit. Různé vládní agentury zabývající se těmito metodami, je rozdělili do tří základních oblastí použití:

- životní prostředí
- profesní aplikace

- bezpečí domova

a) Enviromentální aplikace

Jedná se o nedílnou součást pro mnoho ekologických hodnocení, spojených s dodržováním nápravy životního prostředí a monitorování vystavení člověku. EPA vytvořila metody stěru vzorků pro polychlorované bifenylly (PCB) a jejich analýzu. Tato technika se využívá k ověření čištění PCB na tvrdých, hladkých a neporézních površích.

Nejčastěji použitými materiály jsou filtrační papíry (ubrousky), papírové kapesníky, látkové ubrousky nebo polštářek z gázy. Tyto ubrousky jsou napuštěny rozpouštědlem, jako je například hexan nebo isooktan atd., v závislosti na obsahu prvků na povrchu. Materiál je uchopen kleštěmi nebo gumovými rukavicemi. Stírající oblast je nejčastěji o rozměru $100\text{ cm}^2 - 900\text{ cm}^2$, [31].

b) Profesní aplikace

OSHA vypracovala pokyny s cílem poskytnout lékárnám jednotnou metodu k hodnocení ubrousků pro povrchové odběry vzorků. Doporučené jsou: DURX 670 (polyester a celulóza), Pro-Wipe 880 (polypropylen), Ghost ubrousky (zesítněný polyvinyl alkohol), AlphaWipes (polyester). Různá smáčedla jsou také doporučena: voda pro kovy, nebo pro netěkavé organické látky, či jiná rozpouštědla. Ideální povrch je hladký a neporézní, velikost plochy odběru vzorku 100 cm^2 , [31].

c) Bezpečnost

V rámci bezpečnosti země se velmi často používají stěry například z letištních zavazadel pro detekci výbušnin. Ve studii *Sandersona* [32] byly testovány dvě různé metody odběru vzorků antraxu. Při stírání byly použity jak ubrousky, tak tampony. Sterilní gázový polštářek o rozměrech $7,62\text{ cm} \times 7,62\text{ cm}$, navlhčený 5 ml sterilní vody. Místo odběru vzorku bylo setřeno pomocí vertikálních tahů, následně byl stěr přeložen do sebe a oblast byla setřena pomocí horizontálních tahů. Tampon byl sterilní, hedvábný, navlhčený fosfátovým pufrům (PBS) při pH 7,2. Tamponem se provedlo několik tahů v oblasti, během stírání byl otočen, aby byl použit celý. Suchým tamponem byly rovněž provedeny stěry. Vzorky byly odebrány ze vzduchového potrubí, strojů, oken a z košů poštovního zařízení pro třídění pošty. Mokrý tampony fungovaly lépe než suché, detekce antraxu byla v 54 % oproti 14 % případů. Celkově byl antrax ve stěru vzorků detekován v 87 %.

Jak uvádějí např. *Vostal, Taves, Sayre, Charney* [33] ve svém článku, byla vyvinuta metoda pro testování hypotézy, že prach obsahující olovo v domácnostech je zodpovědný za zvýšení hladiny olova v krvi městských dětí. Při analýze stěrů v nízkopříjmových městských bytech ze stěn, podlah a parapetů byla prokázána střední koncentrace olova. Oproti příměstským domům byla až pětkrát vyšší. Cílem bylo tedy zjistit, zda prach obsahující olovo, může být jedním z nejdůležitějších environmentálních zdrojů vzrůstu vystavených u této specifické skupiny obyvatel.

Průzkumy, které byly provedeny v mnoha velkých městech ve Spojených státech, odhalily, že celá populace městských dětí předškolního věku má vyšší hladinu než příměstské děti ve stejné věkové skupině. Pouliční prach obsahující olovo, byl navrhnut jako zdroj výskytu olova. Jelikož ale nebyly k dispozici dostačující údaje, nemohly být přímo spojeny s touto specifickou populací. Naopak u vnitřního domácího prachu bylo zjištěno, že obsahuje 0,1 – 0,2 % olova. Nabízela se tedy teorie neúmyslného požití prachu z domácnosti, které by překročilo dovolený denní příjem olova u dětí. K testování byla tedy vyvinuta hypotéza, že prach obsahující olovo může být zodpovědný za zvýšený výskyt olova u městských dětí. Ve srovnávací studii dětí žijících v městských domech a příměstských oblastech bylo zjištěno, že olověný prach je přítomen na površích uvnitř městských domů a na dětských rukou v dostatečném množství, které by naznačovalo cestu výskytu, specificky vztahující se na děti předškolního věku.

Použitá metoda

Nejprve se použila metoda k ověření povrchové kontaminace radioaktivních hmot než analýza obsahu olova v prachu vzorků. Způsob „setří a otří“ je velmi podobný tomu, co by děti mohly přijímat než jednoduché koncentraci celkových olověných částic prachu. Použitými vzorky byly vlhké, jednorázové papírové ručníky, o velikosti 14 x 20 cm impregnované s 20 % denaturovaným lihem a 1:750 benzalkoniem chloridu. Dále komerčně dostupné produkty Wash'n Dri® od Canaan Products, Inc, Connecticut, nebo T-ette Premoistened Towelette® od Kenwood výrobků, Will Ross, Inc, Wisconsin, byly střídavě použity v celé studii. Zkušební vzorky byly získány setřením povrchů jediným ručníkem, který byl poté umístěn v individuálně označeném plastovém sáčku a převeden do laboratoře k analýze.

Získání vzorku obsahu olova z dětských ruk, prováděl laborant, který si nejprve umyl ruce a poté důkladně třel každou ruku dítěte na všech površích i mezi prsty. Laborant

se snažil udržet čas pro tření ruky nebo plochy prstu přibližně stejný a standardizovaný pro všechny testy. U domácích povrchů byla použita šablona pro standardizaci plochy podlahy nebo stěny testovaného povrchu. Testován byl jeden vnitřní parapet z místnosti, kde si dítě většinou hraje. Další vzorek odebrán z oblasti pod kobercem ve stejné místnosti. Pokusy opět provedeny tak, aby intenzita a doba tření každé oblasti byla standardní. Z laboratorních výsledků bylo zjištěno zanedbatelné množství olova, které je výrazně pod používaným analytickým rozsahem metody.

Tato metoda byla použita ke studiu, zda lze nalézt významné rozdíly v povrchové kontaminaci mezi převážně starými a zhoršujícími se městskými domy a mnohem novějšími domy na předměstích. Byly testovány dvě skupiny domů a dětí, městské domácnosti byly ty s dětmi ve věku od 9 měsíců do 6 roků, u kterých bylo předtím alespoň u jednoho dítěte zjištěno, že mělo krevní hladinu 40 μg olova/100 ml krve nebo větší. Příměstská skupina se sestávala z dětí téhož věkového rozpětí žijící v domech postavených v poslední době. Významný vztah byl zjištěn mezi individuálníma rukama a stěry domů. Velmi významné rozdíly byly zjištěny uvnitř města a příměstských domů, jak pro kontaminaci rukou a domácností, [33].

Mezi další metody stěrů prachových částic je možné zahrnout stěry plošné a stěry hranou. U plošných stěrů je zapotřebí předmětu, který má větší plochu, např. kovový váleček, na který je připevněn materiál a třikrát se otočí kolem své plochy. Tento stěr může být proveden suchým i vlhkým materiálem. Ovšem tato metoda není zcela ideální pro zachycení velkého množství částic. Další možností je stěr hranou. Princip je stejný, jen se stírá hranou definovaná délka plochy. Opět může být suchý i vlhký materiál. Oproti plošnému stěru je tato metoda vhodnější, [34].

5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o nejmodernější metodu k pozorování povrchu vzorků. Využití tohoto přístroje je jak v textilním oboru, tak zároveň vědeckotechnických oborech. Vznik a vývoj rastrovacího nebo také řádkového elektronového mikroskopu se datuje k počátku 2. poloviny 20. století.

Princip spočítá v tom, že tenký svazek elektronů dopadá postupně na všechna místa vzorku, který je zbaven nečistot a emitovaný paprsek je převeden na viditelný obraz. SEM umožňuje pozorování kovových nebo pokovených suchých vzorků s výrazným povrchem nebo částicemi. Informace o materiálovém složení látek poskytují různé detektory.

Velkou výhodou této metody je možnost přímého pozorování objektů nepropustných pro elektrony, jednoduchost přípravy vzorků, rozsah zvětšení, vysoká rozlišovací schopnost, hloubka ostroty a v neposlední řadě plastičnost obrazu. Výstupy mohou být rozměry (průměr částic, délka nanotrubek), studium povrchu a struktur, prvková analýza, [35].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část diplomové práce je zaměřena na popis použitých materiálů a způsobu nanesení prachu s obsahem chromu, který je následně převeden stěrem na textilní materiál. Jsou zde popsány kroky přípravy vzorků stěrů, hledání vhodné metody jejich měření metodou LIBS na Lea-S500, také pomocí ICP-OES a v neposlední řadě získané výsledky.

6 Použité materiály a pomůcky

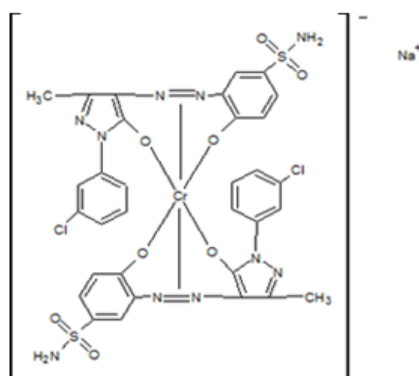
6.1 Materiály a pomůcky

Materiál: PES – mikrovlákn

Polyesterové vlákno je vyrobeno ze syntetického polymeru. Vytváří se polykondenzací kyseliny tereftalové a etylénglykolu a je zvlákňováno z taveniny. Má velkou elasticitu, odolnost vůči oděru, sklon ke žmolování. Někdy bývají polyesterová vlákna při výrobě matována oxidem titaničitým, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností vláken. Průměr mikrovláken je 2–4 μm s jemností nižší než 1 dtex. Pro provedení jednotlivých stěrů byl vybrán tento materiál, jelikož se velmi dobře osvědčil v rámci stěrů a měření na LIBS z předchozí diplomové práce.

Barvivo: Ostalanová Oranž

Jedná se o kovokomplexní barvivo Ostalanová Oranž RLN (Ostalan Orange RLN), obchodním názvem Rylan orange N-RL, color index – Acid Orange 173. Toto barvivo obsahující chrom bylo použito jako modelové prachové částice, pro vytvoření dalších experimentů v návaznosti na předešlou diplomovou práci.



Obrázek 8 :Strukturní vzorec Ostalanová oranž RLN

Potřebné pomůcky pro jednotlivé stěry:

- Sestrojený stírací aparát z dětské stavebnice Merkur
- Kovokomplexní barvivo - Ostalanová oranž RLN
- Vzorky PES- mikrovlákná o rozměrech 5 x 5 cm
- Teflonová šablona o rozměru 10 x 5 cm
- Skleněná deska pro uchycení teflonové desky
- Pevná, rovná deska pro zajištění rovného povrchu
- Skleněná pipeta pro nanášení potřebného množství vody
- Velmi jemné sítko pro rovnoměrné nanášení barviva
- Magnety pro uchycení materiálu na stěny sestaveného aparátu
- Kádinka
- Analytické váhy
- Fotoaparát Medium 12 MPix

Ze stíracích textilií byly nastříhány vzorky na velikost o rozměru 5 x 5 cm a jednotlivě zváženy na analytických váhách. Na každý vzorek byl pomocí pipety rovnoměrně nanesen a zvlhčen 0,5 ml destilované vody a opět zvážen pro následné zjištění mokrého přivažku, který by měl činit 100%.

$$\text{mokřý přivažek} = \left(\frac{\text{hmotnost mokrého vzorku [g]} - \text{hmotnost suchého vzorku [g]}}{\text{hmotnost suchého vzorku [g]}} \right) 100 [\%]$$

Obrázek 9: Vzorec pro výpočet mokrého přivažku

6.2 Tvorba stěru prachu s obsahem chromu

Než se v laboratoři začaly provádět samotné stěry, bylo zapotřebí zvážit si teflonovou desku pro pozdější zjištění naprášeného obsahu barviva na desce. Pro dosažení nejvyšší přesnosti, bylo zapotřebí vážit na analytických váhách s přesností na 0,1 mg.

6.2.1 Pokus č. 1

Při stěrech byla odebírána různá množství barviva pro zajištění a vytvoření požadované koncentrační řady. Barvivo bylo nasypáno do malého avšak velmi jemného sítko, pomocí něhož se rovnoměrně rozprášilo zhruba z výšky 10 cm na teflonovou desku

o velikosti 5 x 10 cm. Po naprášení bylo provedeno již zmíněné zvážení spolu s deskou. Poté byl mokrá vzorek připevněn na stírací aparát, který je zobrazen na *obrázku 10: Sestrojené stírací zařízení*, pomocí silných magnetů, aby nedocházelo k posunu materiálu při stěru. Jako podklad pro tvorbu stěru musela být zajištěna rovná plocha, na kterou se položila skleněná deska s připevněnou, pomocí oboustranné lepicí pásky, teflonovou šablonou. Po splnění zmíněných požadavků, mohl být proveden stěr. Stírací plocha aparátu se vzorkem byla přiložena k šabloně s naprášeným barvivem, po které byl proveden stěr konstantní rychlostí. Po provedení stěru za účelem setření maximálního množství částic, se na vzorku textilie vytvořila linie, která obsahovala barvivo, které bylo naprášeno na šablonu. Vzorek byl opatrně odejmut ze zařízení a odložen pro usušení. Vždy mezi stěry bylo zapotřebí teflonovou desku omýt a usušit.

Celkem se vytvořilo 15 vzorků o různých koncentracích, kde některé byly i okem rozeznatelné. Jakmile stěry zaschly, mohly být dále použity pro vyhodnocení metodou LIBS. V tomto případě se zjišťovala nejvyšší intenzita chromu v linii stěru, které obsahovalo barvivo a porovnávalo se se získanými hodnotami v laboratoři.



Obrázek 10: Sestrojené stírací zařízení

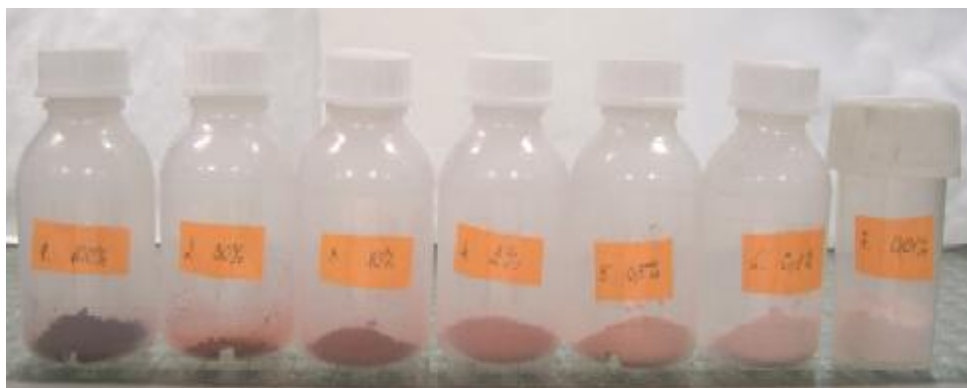
6.2.2 Pokus č. 2

V další části experimentu bylo zapotřebí připravit další série vzorků. Potřebné pomůcky byly stejné jako u předešlých stěrů, s výjimkou třecí misky a NaCl, které bylo použito na ředění barviva. Nejprve bylo zapotřebí si zajistit větší množství NaCl, velmi jemně rozdrcené na prášek, pomocí třecí misky. Jestliže byla sůl v dostatečné jemnosti, mohly se začít vytvářet potřebné koncentrace.

Vzorek	Koncentrace barviva	Hmotnost barviva [g/m]
1	100%	0,1
2	30%	0,03
3	10%	0,01
4	2%	0,002
5	0,50%	0,0005
6	0,10%	0,0001
7	0,01%	0,00001

Tabulka 1: Simulovaný prach s obsahem Cr – koncentrace barviva v prachu a hmotnost barviva v linii stěru při dávce 0,005g na 5 cm stěrové linie

Na základě sestavené *tabulky 1*, je možné vidět, že hmotnost barviva se snižovala, což mělo za následek, že i samotná barva koncentrace se postupně lišila. Například koncentrace č. 7, obsahuje nepatrné zastoupení barviva, pouze 0,00001 [g/m] barviva. To lze vypočítat i ze samotné barvy, viz níže *Obrázek 11: Vytvořená koncentrace barviva*, v porovnání se vzorkem č. 1 obsahující 100% barviva.



Obrázek 11: Vytvořené koncentrace barviva

Po vytvoření koncentrací byly opět prováděny stěry obdobným způsobem. Změna nastala jen v naprášeném množství. Z každé koncentrace se odebralo stejné množství, tj. 0,005 g. Pro zajištění přesnosti se provedly 2 série stěrů. V konečném výsledku bylo k dispozici 14 vzorků, které se nechaly zaschnout. Již na první pohled, viz. *Obrázek 12: Stěry jednotlivých koncentrací*, bylo jasné, že stěry se i liší barvou.

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zda jsme schopni stanovit pomocí metody LIBS i velmi nízké koncentrace.



Obrázek 12: Stěry jednotlivých koncentrací

6.3 Tvorba stěru prachu v reálném prostředí

Stěr prachu v reálném prostředí byl proveden za účelem zjištění obsahu prvků v zábavní pyrotechnice ku příležitosti oslav Nového roku. V různých výrobcích zábavní pyrotechniky jsou v závislosti na požadované efekty používány různé látky. Součástí směsi jsou oksylichovadla, dusičnany obsahující například K, Ba, Sr, organické látky jako Al, Mg, Ti, Fe, S, P, C a kationty kovů na barvení plameny např. Sr, Ba, Na, K, Ca, Cu, Rb, Li. Dále ještě mohou být použity Zn, Ti a Be. Veškeré prvky které jsou používány i pro své barevné světelné efekty na obloze, jsou následně uvolňovány do svého okolí.

Experiment byl proveden v Liberci na Šaldově náměstí, před nákupním centrem Plaza, kde je zaručeno použití velkého množství zábavní pyrotechniky. Na níže uvedeném *obrázku 13*, je zobrazena poloha, kde se nacházel ohňostroj a dále jsou zobrazeny místa stěrů. Šipka na mapce zobrazuje oblast konání ohňostroje. Zbylé body představují místa provedených stěrů: bod A – stěr č. 1, B – stěr č. 2, C – stěr č. 3, D – stěr č. 4, E – stěr č. 5. Na *obrázcích 14 – 18* jsou podrobně zdokumentovány oblasti provedených stěrů.



Obrázek 13: Mapa místa konání ohňostroje



Obrázek 14:
Oblast stěru č. 1



Obrázek 15:
Oblast stěru č. 2



Obrázek 16:
Oblast stěru č. 3



Obrázek 17:
Oblast stěru č. 4



Obrázek 18:
Oblast stěru č. 5

Provedeny byly dvě série stěrů po pěti suchých vzorcích s rozměry 5 x 5 cm, na předem vybraných místech. Stíraná plocha byla 10 cm. Jednotlivé stěry se na daných místech odebraly den před slavením Nového roku a dnu poté, kdy již prach obsahoval i stopové prvky ze zábavní pyrotechniky, které se uvolnily do okolního prostředí. Získané vzorky byly dále postoupeny měření na LIBS a ICP-OES.

7 Stanovení koncentrace chromu v textilním materiálu

Pro zjištění chromu v textilním materiálu byly stanoveny dvě analytické metody. V prvním případě se jednalo o metodu LIBS, jelikož vzorky zůstaly zachovány. Ve druhém případě byla použita standardní analytická metoda, často používaná, metoda ICP-EOS, u které dochází k destrukci vzorků.

7.1 Metoda LIBS

Měření probíhalo na přístroji LEA-S500, v programu ATILLA2 byly nastaveny podmínky, které jsou zobrazeny na níže uvedeném *obrázku 19: Nastavení parametrů v programu*, pro již předem vytvořený program Cr 1-360 nm, který je určen pro měření intenzity chromu na textilu.

ATILLA2 - running in STANDARD mode

Databases Tools Analyze

Area scan

Programs **Hardware** Spectra Calibration Samples Event log Video Analysis

Region parameters Current device state

Detector		Spectrometer	
Name	Value	Name	Value
Scan array	1	Wavelength, nm	360
As active graph	YES	Slit width, mkm	40
Accumul. type	Aver	Turning slit	0
Accumul. count	8	Turn. slit mode	Auto
Counter limit	1	Filter	1: 0...380
Make blank flashes	NO	Use WL correction?	YES
Blank flashes count	1	Auto WL correction	YES
Backgr. subtr.	YES	Telescope, mkm	450
Store series, mkm	YES	Light	254
Update view each scan?	YES		

Vacuum		Laser	
Name	Value	Name	Value
Leak	500	Lamp energy, J	22
Auto Vacuum	NO	Q-SW1 delay, mks	140
Auto clean	NO	Q-SW2 delay, mks	147
Pump time, msec	6000	Single channel	2-impulse

Copy Paste Apply

Obrázek 19: Nastavení parametrů v programu ATILLA2

Před samotným měřením na přístroji je nutné provést zaostření obrazu pomocí etalonu. V pracovní komoře je pomocí šroubu zaostřen obraz povrchu vzorku na kamerovém systému. Následně je na kovový plochý klínek připevněn vzorek pomocí oboustranné lepicí pásky, která se velmi dobře osvědčila. Klínek zajišťuje dobrou

manipulaci se vzorkem a zamezuje samovolnému posuvu. Vzorek je pak vložen do pracovní komory, kde je pomocí kamery nalezena a zaostřena linie stěru. Následně může být započata analýza.

7.1.1 Pokus č. 1 - metody měření na Lea-S500

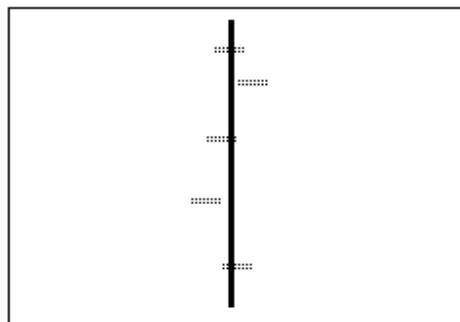
a) Podélná linie

Při měření na LIBSu bylo nejprve vyzkoušeno měření v podélném směru na prvních dvou vzorcích z původních 15 vzorků. Cílem tohoto měření, bylo pomocí kamery nalézt pouhým okem, dle zabarvení na obrazovce, nejvyšší koncentraci barviva na vzorku a v místě provést měření. Bohužel hledání těchto bodů však nebylo zcela jednoduché, pro ne zcela kvalitní kameru, ale také z důvodu pro ne přímo rovné linie po zasoušení vzorku. Tedy i nevyhovující pro vyhodnocení.

b) Příčná linie

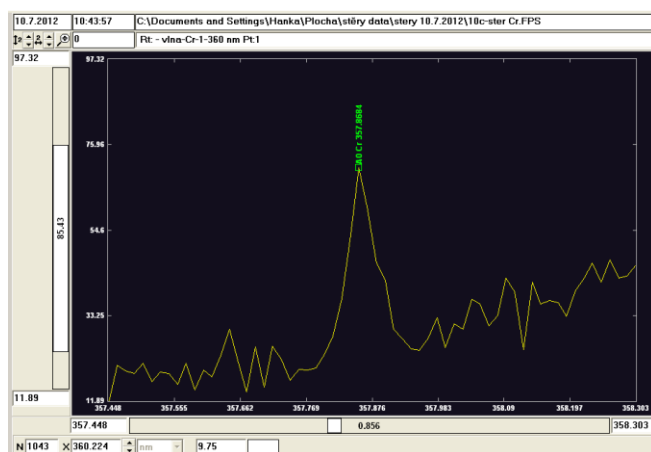
Na stejných vzorcích byla provedena i měření v příčném směru, které bylo optimálnější pro získání potřebných dat. Celkem se na jednom vzorku prováděla tři série měření na třech různých místech. Laser byl nastaven na 8 x 2 odpalů, což znamenalo, že při jednotlivém měření vzniklo na vzorku ve vzdálenosti 1 mm, 8 bodů v jednom směru a 8 bodů při jeho zpětném směru. Celkem tedy v jednom měření vzniklo 16 bodů.

Na níže uvedeném obrázku, viz. *Obrázek 20: Ukázka bodování v příčném směru*, jsou zobrazeny možnosti měření bodů. První měření je zcela ideální, jelikož celé měření prochází rovnoměrně linií stěru. Tento případ se ale ne vždy podaří a ve většině měření dochází k ostatním možnostem. Může nastat, že měření chromu je pouze na okraji linie z jedné nebo druhé strany, případně se linie ani nedotkne. Tím při vyhodnocování dat výsledky nemají průběh, jaký by se očekával.



Obrázek 20: Ukázka bodování v příčném směru

Získané body vynesly v programu žlutě zabarvená spektra, viz. *Obrázek 21: Ukázka spektra Cr z ATILLA2*, kde je na ose y zobrazena intenzita chromu nebo-li odezva LIBS v závislosti na vlnové délce Cr [nm], osa x. Vyhodnocování spekter v programu, spočívalo ve stanovení si vlnové délky λ u nejvyššího píku. Nejčastěji se jednalo o hodnoty kolísající kolem 357,869 [nm] a nejnižšího píku v pozadí, 357,799 [nm]. Na základě těchto dvou vlnových délek, které se použily u všech vzorků, byly získány potřebné hodnoty, které se zpracovaly do tabulky pro další zpracování. Z rozdílu hodnot vzešla koncentrace v daném bodu měření. Pro přesnost byly hodnoty zprůměrovány. Pomocí grafů, které vynášely vzdálenosti odpalů a intenzitu chromu, se zjišťoval průběh hodnot, na základě kterého bylo nutné postupovat dále, pro stanovení obsahu metodiky analýzy prvků.

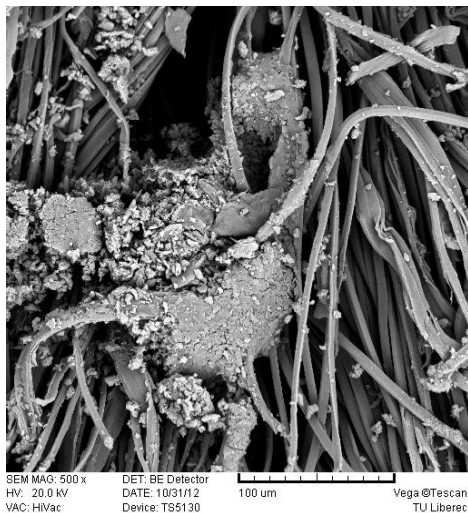


Obrázek 21: Ukázka spektra Cr z ATILLA2

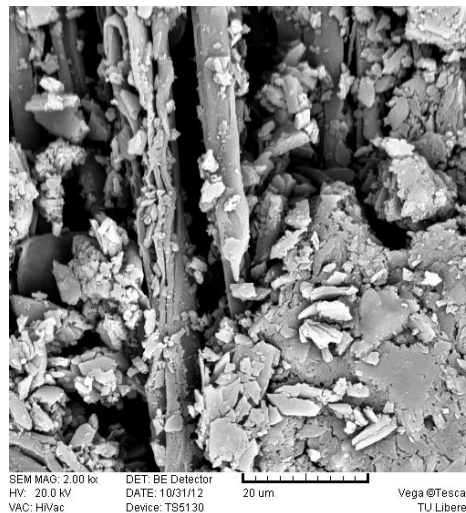
Pomocí mikroskopu značky Vega TS 5130, plně řízen počítačem, který je umístěn na Katedře textilních materiálů, byl použit pro pozorování povrchu stěru na vytvořených

vzorcích při různých zvětšeních. Na *obrázcích 22 a 23* je zobrazené PES – mikrovlákno v několikanásobném zvětšení, kde je možné vidět barvivo nanesené na vzorku.

Můžeme vypořádat, že stírané prachové částice se dostaly hluboko do struktury materiálu a barvivo je větších částech, což mohlo mít za následek navlhčení materiálu.



Obrázek 22: PES – mikrovlákno se zachyceným barvivem (zvětšeno 500 x)



Obrázek 23: PES - mikrovlákno se zachyceným barvivem (zvětšeno 2000 x)

7.1.2 Pokus č. 2 - metody měření ředěného barviva na Lea-S500 za pomoci šablon

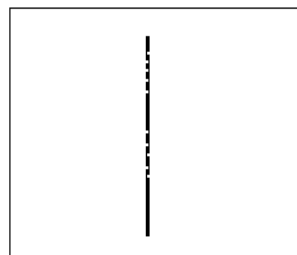
Při další sérii vzorků, obsahující ředěné koncentrace chromu, byla prováděna měření opět v příčném a podélném směru. U obou metod bylo velmi obtížné nalézt linii stěru u nízkých koncentrací. Natož je nalézt pomocí kamery. Proto měření v příčném směru u velmi nízkých koncentrací nebylo možné. Přešlo se tedy na měření v podélném směru. Použity byly 2 typy šablon, lišících se pouze v šířce výřezu, pro nalezení linie stěru. Šablona A zaujímala širší část stěru, šablona B užší část. Zmiňované šablony jsou zobrazeny na níže uvedených *obrázcích 24 a 25*, které jsou přiloženy na linii stěru vzorku. *Obrázek 26* představuje ukázkou měření v linii, pomocí šablon.



Obrázek 24: Šablona A



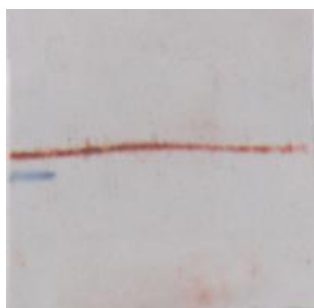
Obrázek 25: Šablona B



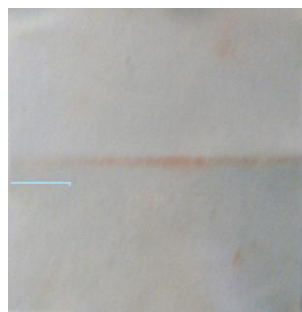
Obrázek 26: Ukázka bodování v podélném směru pomocí šablon

7.1.3 Pokus č. 3 – měření pomocnou linií

Další možností, jak docílit nalezení linie stěru, bylo vytvoření si na vzorku tzv. pomocné linie (modré), viz *obrázek 27*. *Obrázek 28* zobrazuje pomocnou čáru u nízké koncentrace. V tomto případě je důležité zjistit, jakým způsobem a směrem se plošina uvnitř přístroje pohybuje, kam je vložen vzorek, a také vzdálenost pomocné čáry od linie stěru. Pokud není nalezena vhodná vzdálenost, nenaměří se hodnoty v linii stěru.



Obrázek 27: Pomocná linie (modře)



Obrázek 28: Pomocná linie u ředěného barviva

7.2 Metoda ICP-EOS

7.2.1 Použité materiály a pomůcky

Vzorky stěrů barviva obsahující chrom z připravené koncentrační řady byly dále postoupeny metodě ICP-OES. Aby mohly být vzorky analyzovány, bylo třeba je převést do kapalného stavu, čímž dojde k jejich naprostému zničení. Zapotřebí bylo tedy zjistit, jakým způsobem oddělit nanesený prach a materiál.

Použité chemikálie:

- Kyselina octová čistá (CH_3COOH)
- Uhličitan sodný (Na_2CO_3)
- Destilovaná voda
- Kyselina sírová (H_2SO_4)
- Roztok hydroxidu sodného (NaOH 38°Bé)
- Chlornan sodný (NaClO)
- Dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)
- Dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Další pomůcky:

- Vzorky stěrů
- Kádinky
- Zkumavky

Ke zkoušce bylo zapotřebí vytvořit neutrálního vzorku, na kterém mohly být testovány jednotlivé kyseliny a alkálie. Tento vzorek byl nastříhán na proužky o šířce 1 cm a testován jednotlivými chemikáliemi za účelem oddělení naneseného prachu a materiálu.

Zkoušky byly nejprve provedeny v čisté kyselině octové, destilované vodě a uhličitanu sodném. Připraveny byly tři zkumavky, do kterých se nanoslo pomocí skleněné pipety 10 ml z každé kapaliny. Do každé zkumavky byl vložen proužek vzorku na dobu 30 minut. Tento postup se zopakoval pro další vzorky, které byly i se zkumavkami vloženy do vodní lázně a přivedeny k varu po dobu 30 minut. Všechny zkumavky byly označeny pro správnou orientaci použitých kapalin. Po uplynutí potřebné doby, byly zjišťovány jednotlivé reakce.

U vzorků „za studena“ *obrázek 29*, všechny tři kapaliny získaly různé odstíny a nejlépe reagovala destilovaná voda, která stáhla část barviva ze vzorku. U zahříváných vzorků na *obrázku 30*, došlo spíše k obarvení vzorků i kapalin. U použití kyseliny octové kyselé prostředí způsobilo velmi dobré obarvení vzorku, ale žádné obarvení roztoku.



Obrázek 29. Vzorky za studena



Obrázek 30: Vzorky za tepla

Další možností bylo ponoření vzorku do 10 ml hydroxidu sodného. Po ponoření vzorku však k odstranění barviva z materiálu nedocházelo nebo jen v nepatrném množství, což také nevyhovovalo.

Použitím kyseliny sírové došlo rozložení vzorku. Ovšem přidání vody způsobilo vysrážení polyesteru, což bylo nevhodné pro další analýzu.

Chlornan sodný způsobil pouze mírné rozpuštění linie. Roztok dithioničitanu sodného též nepůsobil a to ani při vyšších koncentracích, ale smícháním těchto dvou látek, při vhodné koncentraci 2 ml NaClO / 4 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (10g/l), došlo k odstranění barviva z materiálu. Do připravených odměrných baněk o objemu 10 ml byla odměřena koncentrace chemikálií, kam byly následně vloženy linie stěru a nádobka uzavřena. Tyto vzorky byly dále postoupeny k analýze metodou ICP-OES.

7.2.2 Vzorky z reálného prostředí

Chemikálie a materiál:

- Kyselina dusičná (HNO_3)
- Vzorky stěrů z reálného prostředí

Pro dva vybrané vzorky byla použita kyselina dusičná v koncentraci 20g/l, do které byla vložena polovina linie stěru. Z tohoto roztoku bylo odebráno 10 ml do připravených baněk, které byly dále postoupeny analýze na ICP-OES.

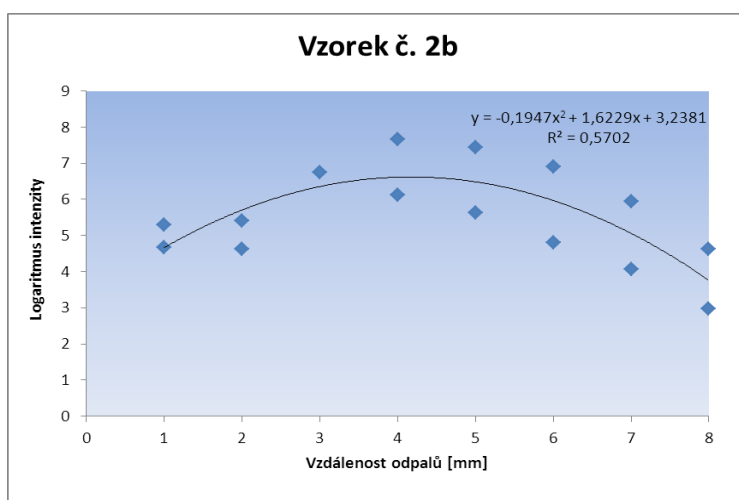
8 Výsledky a diskuze

8.1 Měření v příčném směru – pokus č. 1

Z hlediska použitelnosti této metody, vyplývají z ní spíše samé nevýhody – je neperspektivní (neefektivní). Velkou a tudíž i hlavní nevýhodou této metody měření je možnost porouchání se některé z částí přístroje, v tomto případě se nejčastěji jedná o špatný posun plošiny v komoře, kde je uložen vzorek. Plošina se nepohybuje, tak jak by měla a laserový paprsek zasahuje vícekrát jedno místo, což zkresluje a znehodnocuje výsledky měření. Dále se jedná o vzdálenosti jednotlivých odpalů, které nejsou dostatečně blízko u sebe. Nerovnosti stěrů zde svůj podíl nesou také. Při hledání pomocí kamery je možné nalezení oblasti, která ovšem není spojena s linií stěru, ale například rozprášením se barviva na jinou a vzdálenější plochu, což vede opět ke špatnému měření. Tudíž není možné na 100% nalézt nejvyšší koncentraci. Při nižších a velmi nízkých koncentracích je měření v tomto směru zcela nevyhovující, jelikož na kameře není možné je nalézt. Z hlediska zpracování a vyhodnocování dat, je to velmi dlouhé a náročné, jedná-li se o velké množství vzorků a měření se pro větší přesnost opakují 3 krát a vícekrát.

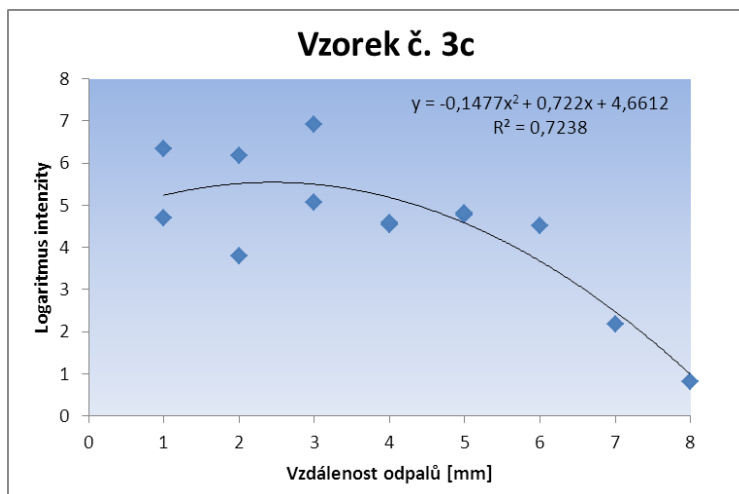
Při vyhodnocování získaných dat bylo cílem využití normálního rozdělení k nalezení hodnoty a polohy maxima na křivce. Z níže uvedených, náhodně vybraných grafů je možné vidět, že data mají tvar normálního rozdělení a hodnoty se nachází v těsné blízkosti křivky.

Na *grafu 1* lze vidět z průběhu křivky, že měřené body prošly celou linií stěru.



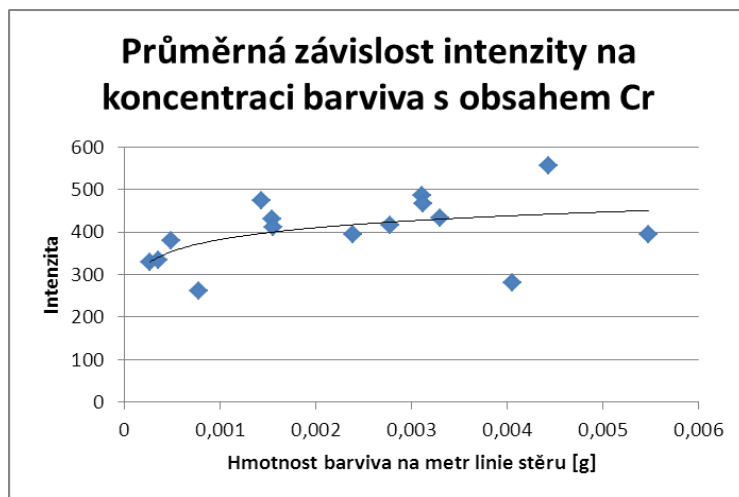
Graf 1: Vzorek č. 2b

Vzorek č. 3 představuje naměřené body, které se dotýkají jen v krajích linie. Proto dochází ke sklonu křivky buď k jedné nebo druhé straně.



Graf 2: Vzorek č. 3c

Při porovnání vytvořené koncentrační řady, tedy hmotnosti barviva na metr linie v závislosti na intenzitě, bylo zjištěno, že rozdíly jsou minimální. Hodnoty neměly klasický průběh, jaký je například viděn na grafu 4. Hodnoty se kumulovaly zhruba na stejné úrovni intenzit z důvodu nepřesného měření. Výsledky byly tedy zanedbatelné, což vedlo k odstoupení od této metody.



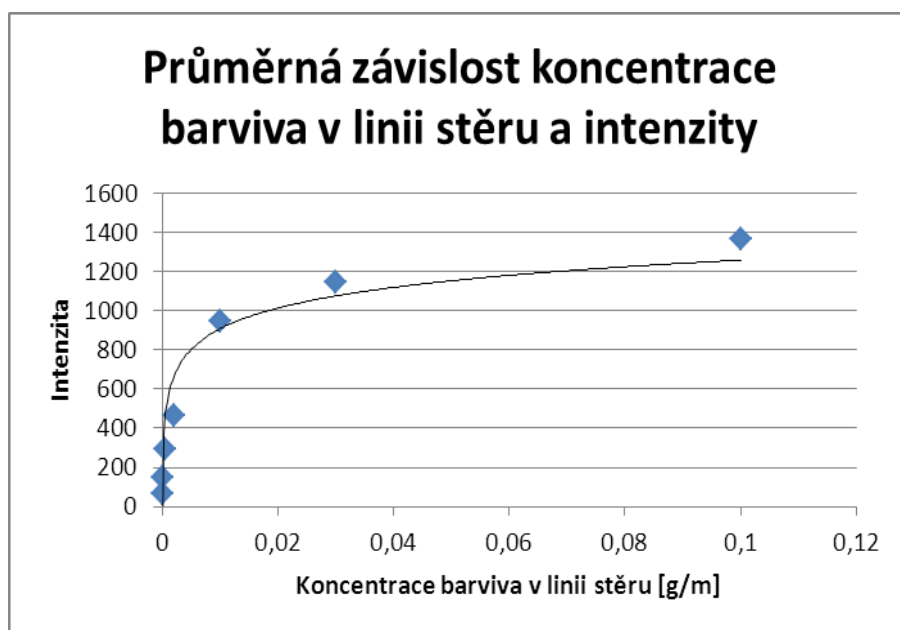
Graf 3: Průměrná závislost – Koncentrační řada a intenzita

8.2 Měření v podélném směru pomocí šablon – pokus č. 2

Podélný směr měření je také možnost pro hledání nejvyšší koncentrace chromu v linii. Ovšem, je zapotřebí provádět měření bodově, což znamená ruční posun vzorku v komoře pro každý samostatný bod. Pak je tedy možnost měřit body přímo v linii stěru. Měření je rychlejší, přesnější a snazší pro identifikaci oblasti v linii stěru. Ovšem pro větší přesnost nalezení této linie u velmi nízkých koncentrací chromu, kdy barvivo již není skoro viditelné, je zapotřebí použít vytvořené šablony. Šablony se použijí přímo na vzorek, aby zobrazovaly pouze samostatnou linii stěru. Takto se vzorek se šablonou vloží do pracovní komory. Pomocí CCD kamery je možné na monitoru nalézt obě hrany šablony ohraničující oblast linie stěru a provést odpaly.

Graf 4 zobrazuje průměrnou závislost koncentrace barviva v linii stěru v závislosti na naměřené intenzitě jednotlivých vzorků. Lze vidět, že při zvyšující se koncentraci barviva obsahující chrom, intenzita chromu stoupá.

Můžeme tedy říci, že pomocí metody LIBS je možné stanovit i velmi nízké koncentrace prvků, které jsou obsaženy v prachu.



Graf 4: Průměrná závislost koncentrace barviva v linii stěru a intenzity

Měření v podélném směru bylo také zkoušeno vytvořením si pomocné čáry pro lepší identifikaci linie stěru. V porovnání s použitými šablony jsou šablony rychlejší, snazší a vhodnější pro okamžité měření.

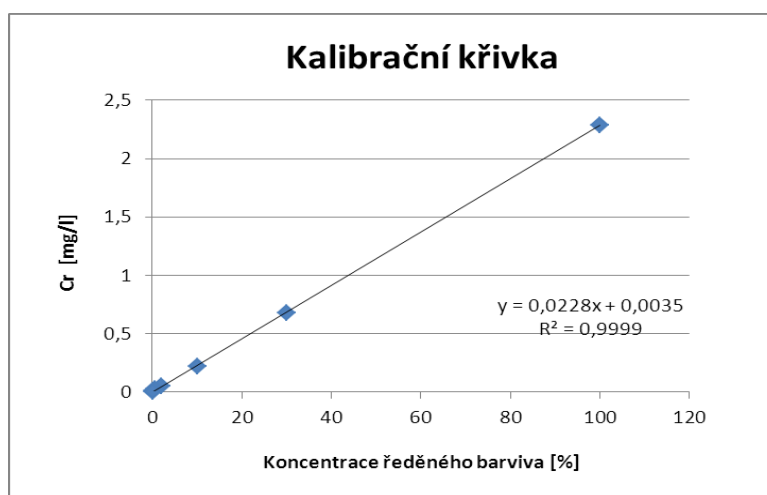
8.3 Zjištění obsahu chromu metodou ICP

Z analýzy byly zjištěny přesné výsledky chromu, který byl obsažen v ředěném barvivu. *Tabulka 2* představuje hodnoty Cr ve vzorcích a přepočtené na obsah Cr v linii stěru.

Vzorek	Koncentrace [%]	Cr [mg/l]	Cr na linii stěru [g/m]
1	100	2,29	0,000458
2	30	0,68	0,000136
3	10	0,22	0,000044
4	2	0,05	0,00001
5	0,5	0,03	0,000006
6	0,1	0,01	0,000002
7	0,01	<0,01	-

Tabulka 2: Množství Cr na linii stěru

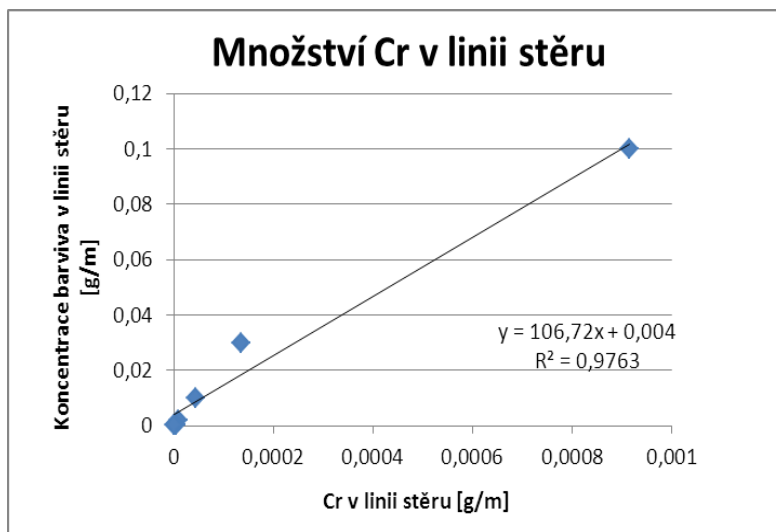
Na *grafu 5* je zobrazena kalibrační křivka, na které jsou vyneseny hodnoty zjištěného chromu ve vytvořených koncentracích, kde je možné vypořádat přímou lineární závislost obou veličin, čemuž napovídá i hodnota korelačního koeficientu



Graf 5 : Kalibrační křivka

Graf 6 již zobrazuje závislost skutečného množství chromu v linii stěru a obsahu barviva v linii stěru. S přibývajícím množstvím barviva vzrůstá množství chromu. V tomto případě neprochází linie všemi hodnotami, ale hodnoty jsou kumulovány kolem křivky.

Vysoká hodnota korelačního koeficientu vypovídá o tom, že se jedná o lineární závislost obou veličin.



Graf 6 : Množství Cr v linii stěru

8.4 Zjištění obsahu prvků v reálném prachu

Získané stěry z reálného prostředí z náměstí v Liberci, byly dále postoupeny analyzování metodou LIBS a ICP - OES.

8.4.1 LIBS

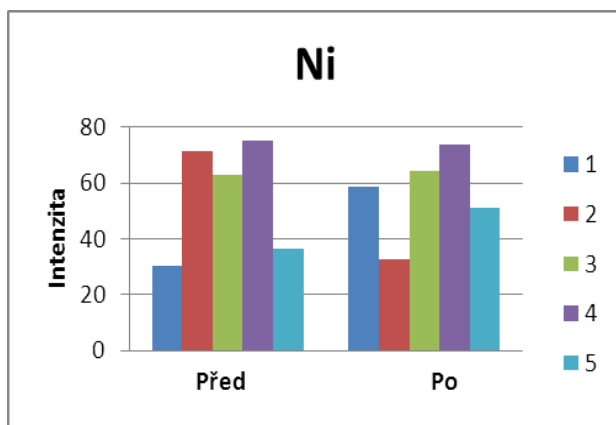
Metodou LIBS bylo na jednotlivých vzorcích provedeno měření za použití šablon. Nejdříve se provedlo měření na vzorku „před“ a poté na vzorku „po“, kde bylo měřeno ještě na dalších regionech. Celkem bylo použito 5 regionů – 200 nm, 360 nm, 440 nm, 560 nm a 670 nm. Jednotlivá spektra bylo zapotřebí prohledat celá, jelikož nebyly známy jednotlivé vlnové délky hledaných prvků a ani samotné prvky. Zjištěny byly tedy prvky i s jejich vlnovými délkami, na kterých se vyskytovaly, viz. *Tabulka 3*.

Prvek	Cr	Co	Ni	Ti	Fe	Zr	Cd
Vlnová délka [nm]	359,36	346,59	346,154	365,335	358,135	35,934	361,016
Prvek	Sr	Se	W	Ca	Ba	Li	Sn
Vlnová délka [nm]	346,491	203,986	430,236	442,521	553,556	670,821	189,938

Tabulka 3: Seznam nalezených prvků

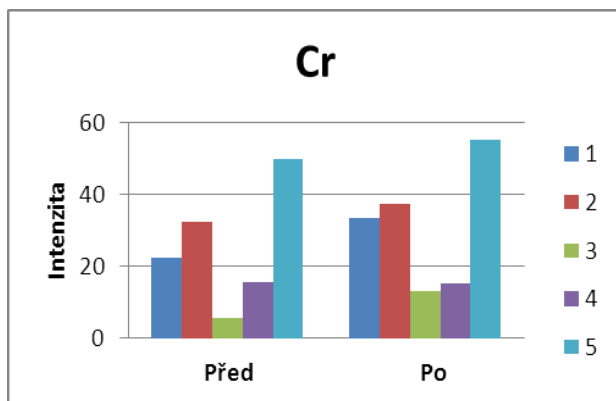
Veškeré prvky, které byly nalezeny ve stěrech „před“ i „po“ byly vloženy do jednotlivých grafů, kde se porovnávaly intenzity v každé oblasti stěru. Zároveň byly zjištěny prvky, které nově přibily a objevily se pouze ve stěrech „po“.

Prvky nalezené v obou případech stěrů, jsou následující: Ni, Cr, Co, Zr, Fe, Cd, Ti, Sr. Na následujících grafech jsou zobrazeny ukázky grafů některých prvků „před“ a „po“, kde hodnoty 1 – 5 představují jednotlivá místa odběru vzorků.



Graf 7: Nikl

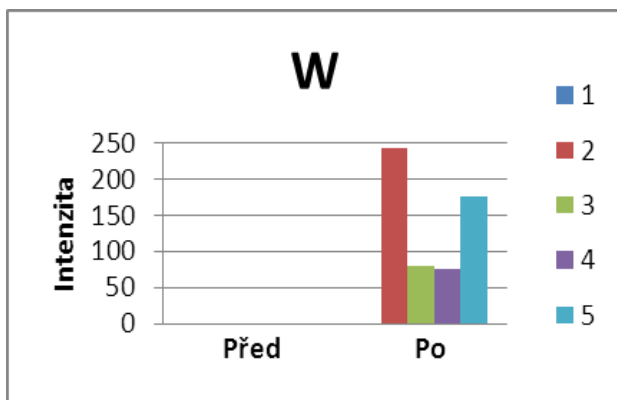
U prvku Ni z grafu můžeme vidět, že tento prvek se vyskytoval ve stěrech v obou případech stěrů. Intenzita na jednotlivých oblastech kolísala a v porovnání „před“ a „po“ je vidět nárůst intenzity, pouze ve druhé oblasti došlo k poklesu.



Graf 8: Chrom

Chrom patřil také mezi prvky, které se vyskytovaly v obou případech stěrů. V porovnání lze říci, že intenzita ve stěrech „po“ vzrostla ve všech oblastech, pouze v oblasti č. 4 mírně poklesla.

Jelikož již na začátku bylo zmíněno, které prvky bývají použity ve výrobcích pyrotechniky, dalo se očekávat, které prvky budou nalezeny. Z měření jsme tedy mohli prokázat, že ve stěrech „po“ se objevily nové prvky, konkrétně Li, Sn, Ba, W, Ca, Se, které bývají součástí těchto výrobků.



Graf 9: Wolfram

Tento rozdíl je viděn například u wolframu, kde v oblastech „před“ není nalezen žádný, naopak „po“ jsou již zjištěny intenzity výskytu. Opět 1-5 představují jednotlivá místa odběru.

Získané výsledky z jednotlivých prvků byly zprůměrovány a dosazeny do tabulky pro porovnání, zda dochází ke zvýšení či snížení koncentrací. Průměrné hodnoty jednotlivých prvků u stěrů provedených „po“ nebyly porovnány, protože se předtím nevyskytovaly.

Prvek	Průměrné hodnoty	
	Před	Po
Cd	58,38	59,23
Co	37,50	45,73
Cr	25,12	30,87
Fe	240,98	306,43
Ni	55,22	55,98
Sr	6,90	7,65
Ti	624,42	715,18
Zr	3,47	5,03
Ba	0	38,40
Ca	0	53,92
Li	0	60,60
Se	0	12,80
Sn	0	5,60
W	0	115,20

Tabulka 4: Průměrné hodnoty prvků

8.4.2 ICP – OES

Z této analýzy nebylo nic naměřeno, protože se nepodařilo převést množství prvků do měřitelné koncentrace. Výsledky se nacházely pod detekčními limity. Abychom získaly nějaké výsledky, bylo by zapotřebí setřít větší plochu.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo nalezení pro analýzu LIBS vhodné metody pro určení jednotlivých prvků získaných metodou stěru. Pro analyzování prvků v prachu byl použit modelový prach barviva obsahující chrom. Analyzování prachových částic, které byly získány metodou stěru na textilní materiál, bylo provedeno spektrometrií laserem buzeného plazmatu nebo-li LIBS a optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

V úvodní části experimentu bylo zkoušeno měření v podélném a příčném směru linie stěru, pro hledání nejvyšší koncentrace barviva v linii. V podélném směru bylo cílem pomocí kamery nalézt pouhým okem zabarvení na obrazovce. Pro nekvalitní kameru to bylo téměř nemožné, tudíž se přešlo na měření v příčném směru. V příčném směru bylo měřeno na 15-ti vzorcích. Pro větší přesnost výsledků, se každý vzorek měřil tři krát na různých místech. Ze získaných výsledků byly zjištěny minimální rozdíly, protože ve většině případů neprocházelo měření celou linií stěru. Což znamená, že je nepřesné měření.

Další část experimentu byla zaměřena na detekování i velmi nízkých koncentrací prvků. Použité barvivo obsahující chrom bylo ředěno solí na velmi nízké koncentrace. V řádu se pohybovaly v rozmezí $0,1 - 1 \cdot 10^{-6}$ [g/m] barviva v linii stěru. Při analýze na LIBS bylo velmi obtížné najít nízké koncentrace i pouhým okem, protože zabarvení linie stěru se změnilo z důvodu ředění. Došlo tedy k vytvoření si pomocné linie (čáry) na vzorku, vedle linie stěru. Tato čára měla umožnit lepší orientaci k nalezení linie stěru. Důležité však bylo zorientovat se v pracovní komoře a odhadnout správnou vzdálenost pro její umístění, což se ne vždy podařilo. Z tohoto důvodu byly vyrobeny šablony, pro vytyčení oblasti linie stěru a měření v této oblasti. Šablony byly určeny pro měření v podélném směru linie stěru. Z výsledků LIBS bylo zjištěno intenzity chromu ve všech koncentracích.

Metoda ICP-OES určila u koncentrovaných vzorků přesné množství chromu v linii stěru. Nalezené množství chromu se pohybovalo v rozmezí $0,000458 - 2 \cdot 10^{-6}$ [g/m] v linii stěru. Nižší hodnoty nebylo možné detekovat, jelikož se nejnižší koncentrace nacházela pod detekčním limitem.

Poslední částí experimentu byla analýza prachových částic, odebraných z reálného prostředí. Vhodným prostředím pro analýzu prvků se naskytla příležitost oslav Nového roku, při kterých se uvolňují prvky kovů ze zábavní pyrotechniky do svého okolí. Vzorky byly odebrány z pěti oblastí, na předem vybraném místě „před“ a „po“ oslavách. Měření na LIBS probíhalo v podélném směru linie, za pomoci již zmíněných a osvědčených šablon. Na základě získaných výsledků byly prokázány následující prvky, které jsou obsaženy v pyrotechnických výrobcích: Ba, Li, Se, Sn, Ca a W.

Tyto vzorky reálného prachu byly postoupeny i analýze ICP-OES, pro zjištění množství těchto prvků. Výsledky touto metodou však nebyly zjištěny žádné, jelikož se hodnoty nacházely pod detekčními limity.

Výsledkem této práce je tedy zjištění, že metodou LIBS je nejvhodnější měření v podélném směru linie stěru, za použití vytvořených šablon. Samozřejmě v závislosti na tloušťce linie, pro vytyčení si přesné oblasti linie stěru, je nutné uzpůsobit šablony. Tyto šablony zaručují přesné určení linie stěru a především získání hodnot pouze z této linie. Použití je rychlé, nenáročné a v případě již vlastníci této šablony, téměř okamžité.

Dále bylo prokázáno, že je možné detekovat i velmi nízké koncentrace prvků a to až $2 \cdot 10^{-6}$ [g/m] prvku chromu obsaženém v barvivu, v linii stěru. Z reálného prostředí stačí získat stěr prachu s minimálním stopovým množstvím pro získání výsledků oproti standardní metodě ICP-OES, ze které nebylo zjištěno nic.

Použité zdroje, literatura

- [1] Novotný, K., Kaiser, J., Hrdlička, A., Malina, R., Vémola, T., Procházka, D., Novotný, J., Kanický, V.: *Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)*, Československý časopis pro fyziku č. 4-5, 60, 280-285, 2010.
- [2] Němcová, I., Engst, P., Jelínek, I., Sejbal, J., Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody II*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-586-8.
- [3] VUT Brno. *Metody LIBS na VUT v Brně* [online] [cit. 14.5.2012].
Dostupné na Internetu:<http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/cs/component/content/section/3?layout=blog>.
- [4] Cremers, D.A., Radziemski, L.J.: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, England: John Wiley & Sons Ltd., 2006. ISBN 0-470-09299-8.
- [5] Miziolek, A., W., Palleschi, V., Schechter, I.: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521852746.
- [6] Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi V., Salvetti, A., Tognoni, E., Vallebona, C.: *Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis*, Optical Society of America, No. 30, 6133 – 6137, 2003.
- [7] Bush, L.: *Libs in forensic*, Spectroscopy 26, 2011.
- [8] Martin, M. Z., Labbé, N., André, N., Harris, R., Ebinger, M., Wullschleger, S. D., Vass, A. A.: *High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications*, Spectrochimica Acta Part B, 1426 – 1432, 2007.
- [9] Pathak, A., K., Singh, V., K., Rai, N., K., Rai, A., K., Rai, P., K., Rai, S., Baruah, G., D.: *Study of different concentric rings inside gallstones with LIBS*, Lasers Med Sci, 531 – 537, 2011.
- [10] Hamzaoui, S., Khleifia, R., Jaïdane, N., Lakhdar, Z., B.: *Quantitative analysis of pathological nails using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique*, Lasers Med Sci, 79 – 83, 2011.

- [11] Singh, V. K., Rai, A. K.: *Potential of laser-induced breakdown spectroscopy for the rapid identification of carious teeth*, Lasers Med Sci, 307 – 315, 2011.
- [12] Melessanaki, K., Mateo, M., Ferrence, S. C., Betancourt, P. P., Anglos, D.: *The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts*, Applied Surface Science, 156 – 163, 2002.
- [13] AZOOPTICS. *Advantages and disadvantages of Libs* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=305#2>.
- [14] ANDOR TECHNOLOGY. *LIBS* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://www.andor.com/learning-academy/libs-an-overview-of-andor%27s-solutions-for-libs>.
- [15] SOLAR TII. *A new instrument in analytical spectroscopy - Laser Elemental Analyzer (LEA)* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: http://solartii.com/analytical_instruments/laser_analyzer/article_lea-s500.pdf.
- [16] Kopachevskii, V., D., Krivosheeva, M., A.: *Manufacturing and Equipment - Use of laser analyser Lea S 500 for analyzing the chemical composition of materials*, Refractories and Industrial Ceramics, No. 9, 255 - 258, 2007.
- [17] SOLAR TII. *Laser Elemental Analyzer LEA-S500* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: http://solartii.com/analytical_instruments/laser_analyzer/lea-s500.pdf.
- [18] SOLAR TII. *Laser elemental analyzer Lea - S500*. Minsk: User's manual. Part 1, 2006.
- [19] RADIOBIOLOGIE. *Laser*: [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://fbmi.sirdik.org/8-kapitola/82/821.html>.
<http://fbmi.sirdik.org/8-kapitola/82/821.html>.
[produkty/detektory-oem-prvky/detektory-obrazu/ccd.htm](http://fbmi.sirdik.org/8-kapitola/82/821.html).
- [20] LAO průmyslové systémy. *Základní princip laseru a jejich dělení* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://www.lao.cz/serial-princip-a-typy-laseru.htm>.
- [21] Jelínková, H.: *Lasery – zdroje koherentního záření*, Československý časopis pro fyziku č. 4-5, 60, 2010, 200-203

- [22] Vrbová, M., Jelínková, H., Gavrilov, P.: *Úvod do laserové techniky*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1994. ISBN 80-01-01108-9.
- [23] LAO průmyslové systémy. *Detektory* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://www.lao.cz/>
- [24] MCCD. *CCD kamery pro astronomii* [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://ccd.mii.cz/art?id=303&lang=405>.
- [25] SOLAR TII. *Laser elemental analyzer Lea - S500*. Minsk: User's manual. Part 2 Software User's Guide, 2006.
- [26] Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L., Gonzaga, F.B.: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Review, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 13084-971, 2007.
- [27] Hou, X., Jones, B., T.: *Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wake Forest University, Winston – Salem, pp. 9468 – 9485, 2000.
- [28] Muni. *ICP-OES* [online] [cit. 26.12.2012]. Dostupné na Internetu: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf.
- [29] Rohovec, J.: *ICP-EOS v Geovědách*, Geologický ústav AV 4R, VŠCHT, Praha, 2008.
- [30] ODPLEGACY. *Chemistry Lab Cookbook* [online] [cit. 15.11.2012]. Dostupné na Internetu: http://www.odplegacy.org/PDF/Operations/Science/Lab_Procedures/Cookbooks/Chemistry/Chem_IC_Method.pdf.
- [31] Billets, S.: *A Literature Review of Wipe Sampling Methods for Chemical Warfare Agents and Toxic Industrial Chemicals*, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-07/004, 2007.
- [32] Sanderson, W. T., Hein, M. J., Taylor, L., Curwin, B. D., Kinnes, G. M., Seitz, T. A., Popovic, T., Holmes, H. T., Kellum, M. E., McAllister, S. K., Whaley, D. N., Tupin, E. A., Walker, T., Freed, J. A., Small, D. S., Klusaritz, B. and Bridges, J. H.: *Surface Sampling Methods for Bacillus anthracis Spore Contamination*. Emerging Infectious Diseases. 1145 – 1151, 2002.

- [33] Vostal, J. J., Taves E., Sayre, J. W., Charney, E.: *Lead Analysis of House Dust: A Method for the Detection of Another Source of Lead Exposure in Inner City Children*, *Environmental health perspectives*, 91 – 97, 1974.
- [34] Macíková, V.: *Využití textilií v monitorování životního prostředí metodou LIBS*, Diplomová práce, TUL 2010.
- [35] Kovačič, V., Militký, J., Rubnerová, J.: *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním*. [online]. [cit. 15.11.2012].
Dostupné na Internetu: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>.

Seznam použitých symbolů a zkratek

LIBS	spektrometrie laserem buzeného plazmatu
LEA-S500	laserový prvkový analyzátor S500
ICP-OES	opticky emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-AAS	atomová absorpční spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	atomová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
PES	polyester
Cr	chrom
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
HSS	hardware software systém
NaCl	sůl
CH ₃ COOH	kyselina octová
Na ₂ CO ₃	uhličitan sodný
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
NaOH 38°Bé	hydroxid sodný
NaClO	chlornan sodný
Na ₂ S ₂ O ₄	dithioničtan sodný
K ₂ Cr ₂ O ₇	dichroman sodný
HNO ₃	kyselina dusičná
μm	mikrometr
μg	mikrogram
mg	miligram
nm	nanometr
l	litr
Ni	nikl
Cd	cadmium
Se	selen
Ca	vápník
Sr	stroncium
W	wolfram
Ba	barium

Li	lithium
Ti	titan
Co	kobalt
Zr	zirkon
Sn	cín
Fe	železo

Seznam použitých obrázků

Obrázek 1	LEA-S500 [15].....	19
Obrázek 2	Spektra jednoho a stejného vzorku podrobena konvenčnímu (dolní křivka) a původnímu (horní křivka) laseru [15].....	21
Obrázek 3	Uspořádání LIBS [1].....	23
Obrázek 4	Základní schéma laseru [23].....	24
Obrázek 5	Přehled typů laserů [22].....	26
Obrázek 6	Schéma spektrálního toku [18].....	27
Obrázek 7	Schéma ICP-OES.....	32
Obrázek 8	Strukturní vzorec Ostalanová oranž RLN.....	39
Obrázek 9	Vzorec pro výpočet mokrého přivažku.....	40
Obrázek 10	Sestrojené stírací zařízení.....	41
Obrázek 11	Vytvořené koncentrace barviva	42
Obrázek 12	Stěry jednotlivých koncentrací.....	43
Obrázek 13	Mapa místa konání ohňostroje.....	44
Obrázek 14	Oblast č. 1.....	44
Obrázek 15	Oblast č. 2.....	44
Obrázek 16	Oblast č. 3.....	44
Obrázek 17	Oblast č. 4.....	44
Obrázek 18	Oblast č. 5.....	44
Obrázek 19	Nastavení parametrů v programu ATILLA2.....	45
Obrázek 20	Ukázka bodování v příčném směru.....	47
Obrázek 21	Ukázka spectra Cr ATILLA 2.....	47
Obrázek 22	PES – mikrovlákn (zvětšeno 500 x).....	48
Obrázek 23	PES – mikrovlákn (zvětšeno 2000 x).....	48
Obrázek 24	Šablona A.....	49
Obrázek 25	Šablona B	49
Obrázek 26	Ukázka bodování v podélném směru pomocí šablon.....	49
Obrázek 27	Pomocná linie (čára).....	49
Obrázek 28	Pomocná linie u ředěného barviva.....	49
Obrázek 29	Vzorky za studena.....	51
Obrázek 30	Vzorky za tepla.....	51

Seznam použitých grafů

Graf 1:	Vzorek č. 2b.....	52
Graf 2:	Vzorek č. 3c.....	53
Graf 3:	Průměrná závislost intenzity na koncentraci barviva s obsahem Cr.....	53
Graf 5:	Průměrná závislost koncentrace barviva v linii stěru a intenzity.....	54
Graf 5:	Kalibrační křivka.....	55
Graf 6:	Množství Cr v linii stěru.....	56
Graf 7:	Nikl.....	57
Graf 8:	Chrom.....	57
Graf 9:	Wolfram.....	58

Seznam tabulek

Tabulka 1:	Simulovaný prach s obsahem Cr – koncentrace barviva v prachu a hmotnost barviva v linii stěru při dávce 0,005 g na 5 cm stěrové linie.....	42
Tabulka 2:	Množství Cr na linii stěru.....	55
Tabulka 3:	Seznam nalezených prvků.....	56
Tabulka 4:	Průměrné hodnoty prvků.....	58

Seznam příloh

Příloha 1	Zpracovaná data 15 vzorků po 3 měřeních v příčném směru
Příloha 2	Grafy vzorků podélného měření v linii s různými koncentracemi barviva
Příloha 3	Pomocné výpočty
Příloha 4	Grafy závislostí vzorků s řaděným barvivem
Příloha 5	Tabulky prvků jednotlivých stěrů z reálného prostředí
Příloha 6	Prvky obsažené na stěrech s reálným prachem

Příloha 1: Zpracovaná data, 15 vzorků po 3 měřeních v příčném směruMax – sloupec A představuje nejvyšší pík Cr při zjištěné vlnové délce

- sloupec B je intenzita Cr při zjištěné vlnové délce

Min – sloupec A představuje vlnovou délku pozadí Cr

- sloupec B je intenzita Cr při vlnové délce pozadí

Vzorek č. 1a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,88		357,8		
2	357,88		357,8		
3	357,88		357,8		
4	357,87		357,8		
5	357,88		357,8		
6	357,88		357,8		
7	357,88		357,8		
8	357,88		357,8		
9	357,88		357,8		
10	357,88		357,8		
11	357,88		357,8		
12	357,87		357,8		
13	357,87		357,8		
14	357,87		357,8		
15	357,88		357,8		
16	357,87		357,8		

Vzorek č. 1b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,88		357,8		
2	357,88		357,8		
3	357,88		357,8		
4	357,87		357,8		
5	357,88		357,8		
6	357,88		357,8		
7	357,88		357,8		
8	357,88		357,8		
9	357,88		357,8		
10	357,88		357,8		
11	357,88		357,8		
12	357,87		357,8		
13	357,87		357,8		
14	357,87		357,8		
15	357,88		357,8		
16	357,87		357,8		

Vzorek č. 1c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,88		357,8		
2	357,88		357,8		
3	357,88		357,8		
4	357,87		357,8		
5	357,88		357,8		
6	357,88		357,8		
7	357,88		357,8		
8	357,88		357,8		
9	357,88		357,8		
10	357,88		357,8		
11	357,88		357,8		
12	357,87		357,8		
13	357,87		357,8		
14	357,87		357,8		
15	357,88		357,8		
16	357,87		357,8		

Vzorek č. 2a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	306,88	357,76	117,13	189,75
2	357,86	250,13	357,76	133,13	117,00
3	357,87	104,75	357,76	64,50	40,25
4	357,87	139,38	357,76	77,13	62,25
5	357,86	214,38	357,76	107,88	106,50
6	357,86	115,5	357,76	34,15	81,25
7	357,86	528,63	357,76	87,25	441,38
8	357,87	989,5	357,76	88,00	901,50
9	0	0	0	,00	0,00
10	0	0	0	,00	0,00
11	357,86	168,13	357,76	70,50	97,63
12	357,86	145	357,76	72,50	72,50
13	357,87	188,5	357,76	103,63	84,87
14	357,87	149,88	357,76	71,88	78,00
15	357,86	214,25	357,76	43,88	170,37
16	357,87	1089,6	357,76	107,75	981,88

Vzorek č. 2b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	308,5	357,76	107,88	200,62
2	357,86	222,63	357,76	121,00	101,63
3	357,86	93,13	357,76	34,50	58,63
4	357,86	529,5	357,76	76,13	453,37
5	357,86	1847,8	357,76	160,38	1687,37
6	357,86	1079,9	357,76	91,25	988,63
7	357,86	482,75	357,76	103,63	379,12
8	357,87	165,88	357,76	63,25	102,63
9	357,87	49	357,76	29,38	19,62
10	357,87	126,13	357,76	67,88	58,25
11	357,86	198,25	357,76	77,25	121,00
12	357,86	347,25	357,76	69,13	278,12
13	357,86	2279,8	357,76	165,38	2114,37
14	357,86	942,13	357,76	87,13	855,00
15	357,86	311,38	357,76	90,50	220,88
16	357,86	137,38	357,76	29,50	107,88

Vzorek č. 2c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	354	357,76	79,25	274,75
2	357,86	1173	357,76	131,00	1042,00
3	357,86	204,63	357,76	55,13	149,50
4	357,86	158	357,76	50,38	107,62
5	357,86	741,5	357,76	139,63	601,87
6	357,86	790,5	357,76	86,88	703,62
7	357,87	1935,6	357,76	189,00	1746,63
8	357,86	358,5	357,76	42,13	316,37
9	357,86	0	357,76	,00	0,00
10	357,86	248,25	357,76	82,38	165,87
11	357,86	337,25	357,76	74,50	262,75
12	357,87	204,5	357,76	64,63	139,87
13	357,86	470,5	357,76	125,75	344,75
14	357,86	360,38	357,76	49,88	310,50
15	357,87	1423,4	357,76	124,88	1298,50
16	357,87	336,13	357,76	44,38	291,75

Vzorek č. 3a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	249,25	357,76	66,50	182,75
2	357,87	84,25	357,76	51,25	33,00
3	357,86	182,88	357,76	85,50	97,38
4	357,86	164,13	357,76	53,38	108,75
5	357,86	133,63	357,76	59,50	74,13
6	357,86	889,88	357,76	93,75	796,13
7	357,86	1926,1	357,76	167,00	1759,13
8	357,86	450,13	357,76	65,50	384,63
9	357,86	0	357,76	,00	0,00
10	357,86	0	357,76	,00	0,00
11	357,87	189,38	357,76	142,50	46,88
12	357,86	143,25	357,76	95,15	48,00
13	357,86	148,13	357,76	42,75	105,38
14	357,86	879,75	357,76	165,38	714,37
15	357,86	1168	357,76	88,50	1079,50
16	357,86	2634,9	357,76	188,00	2446,88

Vzorek č. 3b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	529,29	357,76	91,44	437,85
2	357,86		357,76		
3	357,86		357,76		
4	357,86		357,76		
5	357,86		357,76		
6	357,86		357,76		
7	357,86		357,76		
8	357,86		357,76		
9	357,86		357,76		
10	357,86		357,76		
11	357,86		357,76		
12	357,86		357,76		
13	357,86		357,76		
14	357,86		357,76		
15	357,86		357,76		
16	357,86		357,76		

Vzorek č. 3c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	185	357,76	75,88	109,12
2	357,86	97,25	357,76	53,25	44,00
3	357,84	294,25	357,76	137,00	157,25
4	357,86	209,75	357,76	116,00	93,75
5	357,84	210,13	357,76	93,25	116,88
6	357,84	1474,4	357,76	168,25	1306,13
7	357,86	1324,9	357,76	129,13	1195,75
8	357,84	606,75	357,76	106,25	500,50
9	357,86	31,75	357,76	29,50	2,25
10	357,86	32,38	357,76	23,63	8,75
11	357,86	200	357,76	107,88	92,12
12	357,84	246,5	357,76	122,38	124,12
13	357,86	160,5	357,76	65,15	97,37
14	357,84	1134,8	357,76	130,88	1003,87
15	357,86	521,13	357,76	42,63	478,50
16	357,84	683,75	357,76	117,75	566,00

Vzorek č. 4a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	511,25	357,76	160,25	351,00
2	357,86	136,13	357,76	86,50	149,63
3	357,87	199,25	357,76	82,50	116,75
4	357,87	290,13	357,76	112,38	177,75
5	357,87	115	357,76	37,13	77,87
6	357,87	290,38	357,76	55,75	234,63
7	357,87	555,75	357,76	49,88	505,87
8	357,87	476,75	357,76	50,88	425,87
9	357,86	80,75	357,76	65,15	15,50
10	357,87	494,13	357,76	161,50	332,63
11	357,87	220,38	357,76	59,13	161,25
12	357,86	509,13	357,76	152,00	357,13
13	357,87	251,13	357,76	81,25	170,25
14	357,87	551,63	357,76	106,75	424,88
15	357,87	432,63	357,76	47,75	384,88
16	357,87	1047,3	357,76	105,00	942,25

Vzorek č. 4b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	1044,5	357,76	148,75	896,13
2	357,86	497,25	357,76	105,25	392,00
3	357,87	464,88	357,76	92,88	372,00
4	357,87	2036,4	357,76	165,75	1870,63
5	357,87	1387,3	357,76	110,88	1276,37
6	357,87	1060,3	357,76	119,25	941,00
7	357,87	791,88	357,76	105,63	686,25
8	357,86	602,38	357,76	95,25	507,13
9	357,87	255,38	357,76	84,38	171,00
10	357,86	458,63	357,76	126,13	332,50
11	357,86	627	357,76	142,13	484,87
12	357,87	1284,5	357,76	90,50	1194,00
13	357,87	1486,1	357,76	135,88	1350,25
14	357,87	705	357,76	73,75	631,25
15	357,86	629,38	357,76	89,00	540,38
16	357,87	403,63	357,76	70,25	333,38

Vzorek č. 4c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	503,88	357,76	182,75	321,13
2	357,86	287,25	357,76	112,75	174,50
3	357,86	329,63	357,76	122,13	207,50
4	357,86	348,25	357,76	115,63	232,62
5	357,87	407,5	357,76	128,63	278,87
6	357,87	555,25	357,76	60,00	475,25
7	357,86	670,75	357,76	95,00	575,75
8	357,86	188,75	357,76	46,13	142,62
9	357,86	15,75	357,76	16,88	-1,13
10	357,86	57	357,76	45,63	13,37
11	357,87	205,75	357,76	109,75	96,00
12	357,86	243,13	357,76	109,75	133,38
13	357,86	441,38	357,76	119,50	321,88
14	357,87	1258,3	357,76	118,88	1139,37
15	357,87	1372	357,76	141,75	1230,25
16	357,86	290,5	357,76	66,38	224,12

Vzorek č. 5a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	837,38	357,76	147,25	690,13
2	357,84	0	357,76	,00	0,00
3	357,84	0	357,76	,00	0,00
4	357,84	335,5	357,76	112,75	222,75
5	357,84	1112	357,76	209,88	902,12
6	357,84	845,63	357,76	166,13	679,50
7	357,84	881,38	357,76	201,63	679,75
8	357,84	292,25	357,76	137,50	154,75
9	357,84	0	357,76	,00	0,00
10	357,84	0	357,76	,00	0,00
11	357,84	0	357,76	,00	0,00
12	357,84	173,5	357,76	61,90	112,20
13	357,84	472,5	357,76	101,50	371,00
14	357,84	396,5	357,76	66,00	330,50
15	357,84	655,5	357,76	98,38	557,12
16	357,84	88,25	357,76	35,50	52,75

Vzorek č. 5b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	345,25	357,76	77,13	268,12
2	357,86	0	357,76	,00	0,00
3	357,86	0	357,76	,00	0,00
4	357,86	76,38	357,76	27,50	48,88
5	357,84	244	357,76	46,25	197,75
6	357,84	391,25	357,76	60,75	330,50
7	357,86	55,75	357,76	24,75	31,00
8	357,86	98	357,76	40,58	57,62
9	357,86	29,5	357,76	29,88	-0,38
10	357,84	280,63	357,76	111,00	169,63
11	357,84	355	357,76	112,25	242,75
12	357,84	154,13	357,76	53,00	81,13
13	357,84	491,5	357,76	113,58	378,12
14	357,84	700,5	357,76	145,00	555,50
15	357,86	240,25	357,76	129,63	110,62
16	357,84	111,25	357,76	39,63	71,62

Vzorek č. 5c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	786,25	357,76	126,38	659,87
2	357,84	68,25	357,76	38,38	29,87
3	357,86	56,63	357,76	20,50	16,13
4	357,84	471,5	357,76	100,00	371,50
5	357,84	924,25	357,76	96,63	827,62
6	357,84	874,13	357,76	98,38	775,75
7	357,84	391,5	357,76	107,75	283,75
8	357,84	223,25	357,76	70,63	152,62
9	357,86	34,88	357,76	25,38	29,50
10	357,84	183,88	357,76	68,00	115,88
11	357,84	458,5	357,76	99,00	359,50
12	357,84	920,63	357,76	125,75	794,88
13	357,84	704,38	357,76	74,88	629,50
14	357,84	962,25	357,76	101,50	860,75
15	357,84	212,13	357,76	55,00	157,13
16	357,84	127,13	357,76	38,00	94,13

Vzorek č. 6a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	590,88	357,76	79,15	511,63
2	357,84	49,38	357,76	25,88	23,50
3	357,86	44	357,76	18,00	26,00
4	357,86	30,63	357,76	11,00	19,63
5	357,86	448,5	357,76	102,25	346,25
6	357,86	946,63	357,76	79,13	867,50
7	357,84	426,13	357,76	56,13	370,00
8	357,86	139,25	357,76	36,63	102,62
9	357,86	16,75	357,76	7,38	9,37
10	357,86	31,75	357,76	17,50	14,25
11	357,86	60,5	357,76	35,50	25,00
12	357,84	185,38	357,76	68,88	116,50
13	357,84	350,88	357,76	79,38	271,50
14	357,86	1178,6	357,76	115,50	1063,13
15	357,84	848,38	357,76	110,25	738,13
16	357,84	133,25	357,76	31,75	101,50

Vzorek č. 6b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	859,38	357,76	85,63	773,75
2	357,86	84,38	357,76	41,00	43,38
3	357,86	30,25	357,76	19,50	10,75
4	357,84	45,88	357,76	30,00	15,88
5	357,86	257,5	357,76	59,50	198,00
6	357,86	1634	357,76	134,88	1499,12
7	357,84	841,88	357,76	96,50	745,38
8	357,86	458,63	357,76	86,13	352,50
9	357,84	41,5	357,76	33,88	7,62
10	357,87	79,25	357,76	61,63	17,62
11	357,84	103,88	357,76	75,88	28,00
12	357,86	173	357,76	66,63	106,37
13	357,86	189,5	357,76	75,50	114,00
14	357,86	1943,6	357,76	167,63	1776,00
15	357,86	1239,9	357,76	101,38	1138,50
16	357,84	433,5	357,76	79,63	353,87

Vzorek č. 6c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	1199,9	357,76	122,75	1077,13
2	357,86	79,38	357,76	30,13	49,25
3	357,86	33,5	357,76	28,88	4,62
4	357,86	62,88	357,76	35,00	27,88
5	357,86	1074	357,76	100,75	973,25
6	357,84	273,75	357,76	89,25	184,50
7	357,86	153	357,76	62,13	90,87
8	357,86	142,5	357,76	77,50	65,00
9	357,86	22,75	357,76	17,25	5,50
10	357,86	78	357,76	38,38	39,62
11	357,86	133,75	357,76	45,63	90,12
12	357,86	376,13	357,76	72,88	303,25
13	357,86	701,5	357,76	73,25	628,25
14	357,84	627,88	357,76	134,88	493,00
15	357,84	198,38	357,76	85,75	112,63
16	357,84	194,88	357,76	101,25	93,63

Vzorek č. 7a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	1502,1	357,76	152,63	1349,50
2	357,87	1205,3	357,76	102,75	1102,50
3	357,87	329	357,76	68,50	260,50
4	357,87	169	357,76	57,00	112,00
5	357,87	349,25	357,76	146,13	203,12
6	357,87	274,13	357,76	121,38	152,75
7	357,87	163	357,76	60,13	102,87
8	357,87	337	357,76	98,13	238,87
9	357,86	34,5	357,76	14,75	19,75
10	357,87	320,63	357,76	108,75	211,88
11	357,87	619,63	357,76	130,75	488,88
12	357,87	283,5	357,76	92,75	190,75
13	357,87	153,75	357,76	68,63	85,12
14	357,87	272,88	357,76	110,25	162,63
15	357,87	126,5	357,76	46,88	79,62
16	357,87	544,88	357,76	148,25	397,63

Vzorek č. 8a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	1105,1	357,76	146,00	959,13
2	357,84	140,5	357,76	43,25	97,25
3	357,84	72,88	357,76	22,63	50,25
4	357,86	65,25	357,76	24,13	41,12
5	357,84	357,13	357,76	103,13	454,00
6	357,84	706,38	357,76	106,00	600,38
7	357,86	729,38	357,76	99,50	629,88
8	357,86	313	357,76	62,13	250,87
9	357,84	94,25	357,76	45,38	48,87
10	357,86	199	357,76	81,13	117,87
11	357,84	274,63	357,76	89,13	185,50
12	357,86	275,38	357,76	87,13	188,25
13	357,86	169	357,76	37,88	131,12
14	357,84	1088	357,76	128,75	959,25
15	357,86	1159,8	357,76	184,88	974,87
16	357,86	392,88	357,76	85,75	307,13

Vzorek č. 8b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	308,75	357,76	81,25	227,50
2	357,84	44,15	357,76	12,63	31,50
3	357,86	00	357,76	- 1,25	1,25
4	357,84	175,25	357,76	53,00	122,25
5	357,84	826,75	357,76	126,63	700,12
6	357,84	681,75	357,76	87,25	594,50
7	357,84	283,5	357,76	36,25	247,25
8	357,84	128,88	357,76	36,13	92,75
9	357,86	-1,25	357,76	,88	-2,13
10	357,84	58,5	357,76	36,00	22,50
11	357,84	310,38	357,76	95,38	215,00
12	357,84	60	357,76	18,13	41,87
13	357,84	703,5	357,76	88,88	614,62
14	357,84	1054,4	357,76	177,88	876,50
15	357,84	855,5	357,76	127,75	727,75
16	357,84	145,5	357,76	61,00	84,50

Vzorek č. 8c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	1395,8	357,76	105,63	1290,12
2	357,87	250,25	357,76	28,13	222,12
3	357,86	77,75	357,76	10,38	67,37
4	357,87	730,88	357,76	80,50	650,38
5	357,87	1340,3	357,76	101,00	1239,25
6	357,87	435,5	357,76	86,25	349,25
7	357,87	278,88	357,76	80,50	198,38
8	357,87	302,88	357,76	110,38	192,50
9	357,86	21,63	357,76	9,13	12,50
10	357,87	316,63	357,76	51,50	265,13
11	357,87	2605,5	357,76	178,75	2426,75
12	357,87	1283,8	357,76	94,38	1189,37
13	357,87	1224,9	357,76	82,00	1142,88
14	357,87	179,25	357,76	51,25	128,00
15	357,87	159	357,76	82,25	76,75
16	357,86	289,25	357,76	86,38	202,87

Vzorek č. 9a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	353,88	357,76	117,63	236,25
2	357,86	36,13	357,76	27,38	8,75
3	357,86	17,75	357,76	19,63	-1,88
4	357,86	526,63	357,76	113,75	412,88
5	357,86	1105,5	357,76	110,25	995,25
6	357,86	901,25	357,76	115,00	786,25
7	357,86	273,38	357,76	61,25	212,13
8	357,86	112,38	357,76	35,50	76,88
9	357,86	18,88	357,76	10,25	8,63
10	357,86	8,63	357,76	5,50	3,13
11	357,86	82,63	357,76	53,13	29,50
12	357,86	426	357,76	76,63	349,37
13	357,86	297,5	357,76	28,25	269,25
14	357,86	1168,3	357,76	113,50	1054,75
15	357,84	213,75	357,76	75,13	138,62
16	357,86	565,38	357,76	118,38	447,00

Vzorek č. 9b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	1068,5	357,76	119,88	948,62
2	357,86	129,25	357,76	42,88	86,37
3	357,86	66,25	357,76	30,63	35,62
4	357,86	1068,8	357,76	96,38	972,37
5	357,86	2597,4	357,76	199,88	2397,50
6	357,86	1153,6	357,76	129,75	1023,88
7	357,86	483,5	357,76	65,88	417,62
8	357,86	623,25	357,76	123,13	500,12
9	357,84	49,25	357,76	23,88	25,37
10	357,86	193,13	357,76	58,25	134,88
11	357,86	378	357,76	96,38	281,62
12	357,86	754,75	357,76	76,75	678,00
13	357,86	2429,3	357,76	195,75	2233,50
14	357,86	1184,5	357,76	114,88	1069,62
15	357,86	937,38	357,76	127,38	810,00
16	357,86	814	357,76	101,75	712,25

Vzorek č. 9c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	235,38	357,76	38,50	196,88
2	357,86	50,5	357,76	29,38	21,12
3	357,86	31,63	357,76	22,75	8,88
4	357,86	63,63	357,76	31,00	32,63
5	357,86	1281,4	357,76	123,75	1157,63
6	357,86	1570,4	357,76	117,88	1452,50
7	357,86	1662,6	357,76	183,75	1478,88
8	357,86	430,88	357,76	98,63	332,25
9	357,86	67,5	357,76	51,13	16,37
10	357,86	118,88	357,76	94,75	24,13
11	357,86	156,13	357,76	99,25	56,88
12	357,86	258	357,76	79,75	178,25
13	357,86	744,75	357,76	101,38	643,37
14	357,86	2353,4	357,76	196,13	2157,25
15	357,86	1373,4	357,76	141,38	1232,00
16	357,86	522,25	357,76	129,50	392,75

Vzorek č. 10a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	388,13	357,76	81,88	306,25
2	357,86	409,75	357,76	121,38	288,37
3	357,86	384,88	357,76	80,50	304,38
4	357,86	706,38	357,76	128,13	578,25
5	357,87	1045	357,76	101,13	943,87
6	357,86	686,75	357,76	66,63	620,12
7	357,86	307,63	357,76	73,13	234,50
8	357,86	163,13	357,76	60,88	102,25
9	357,86	95,88	357,76	39,38	54,50
10	357,86	143,88	357,76	73,88	70,00
11	357,86	432,88	357,76	123,75	309,13
12	357,86	362,63	357,76	61,88	300,75
13	357,86	1096,6	357,76	113,38	983,25
14	357,87	631,25	357,76	66,25	565,00
15	357,86	509,63	357,76	115,13	394,50
16	357,86	520,88	357,76	98,13	222,75

Vzorek č. 10b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	209,5	357,76	43,50	166,00
2	357,86	595,63	357,76	87,00	508,63
3	357,86	384,38	357,76	96,38	288,00
4	357,86	897,38	357,76	130,38	747,00
5	357,86	1129,8	357,76	112,75	1017,00
6	357,86	1595,1	357,76	104,75	1490,38
7	357,86	1077,3	357,76	119,88	957,37
8	357,86	207,75	357,76	57,00	150,75
9	357,86	119,5	357,76	66,13	53,37
10	357,86	233,13	357,76	108,00	125,13
11	357,86	106,88	357,76	42,63	64,25
12	357,86	540,75	357,76	104,13	436,62
13	357,86	810,88	357,76	106,25	704,63
14	357,86	1482,9	357,76	154,13	1328,75
15	357,86	1073,1	357,76	112,63	960,50
16	357,86	261,63	357,76	82,75	178,88

Vzorek č. 10c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	70,13	357,76	19,75	50,38
2	357,86	145,13	357,76	64,25	80,88
3	357,86	52,38	357,76	25,38	27,00
4	357,86	577,63	357,76	116,00	461,63
5	357,86	1231,1	357,76	122,20	1108,93
6	357,86	1021,8	357,76	86,38	935,37
7	357,86	547,88	357,76	110,88	437,00
8	357,86	218,25	357,76	71,13	147,12
9	357,86	8	357,76	11,25	-3,25
10	357,86	17,63	357,76	9,50	8,13
11	357,86	60,13	357,76	31,38	28,75
12	357,86	195	357,76	56,25	138,75
13	357,86	485,25	357,76	40,13	445,12
14	357,86	775,5	357,76	100,75	674,75
15	357,86	681,13	357,76	113,00	568,13
16	357,86	565,88	357,76	128,00	437,88

Vzorek č. 11a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	57,855	73,13	357,76	21,38	53,75
2	357,86	14,25	357,76	4,75	9,50
3	357,86	10,88	357,76	- 1,13	12,01
4	357,86	10,63	357,76	3,13	7,50
5	357,86	196,63	357,76	68,25	128,38
6	357,86	618,13	357,76	73,50	544,63
7	357,86	1089,4	357,76	123,38	966,00
8	357,86	193,5	357,76	33,13	160,37
9	357,86	27,75	357,76	12,25	15,50
10	357,86	73,13	357,76	56,50	16,63
11	1047,9	59,5	357,76	36,38	23,12
12	1137,9	82,13	357,76	48,75	33,38
13	1227,9	333,88	357,76	131,50	202,38
14	1317,9	1129,6	357,		

Vzorek č. 12a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	241	357,76	68,50	172,50
2	357,86	115,63	357,76	68,38	47,25
3	357,86	324,75	357,76	66,25	258,50
4	357,86	148,88	357,76	40,63	108,25
5	357,86	898,88	357,76	65,38	833,50
6	357,86	1083,8	357,76	118,38	965,37
7	357,86	273,25	357,76	58,75	214,50
8	357,86	195,5	357,76	79,50	116,00
9	357,86	70,38	357,76	46,38	24,00
10	357,86	110,25	357,76	63,13	47,12
11	357,86	294,63	357,76	93,00	201,63
12	357,86	314,5	357,76	81,88	232,62
13	357,86	895,75	357,76	156,13	739,62
14	357,86	1286,6	357,76	107,38	1179,25
15	357,86	491	357,76	123,00	368,00
16	357,86	81,38	357,76	35,88	45,50

Vzorek č. 12b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	337,13	357,76	100,75	236,38
2	357,86	293,38	357,76	106,00	189,38
3	357,86	329,75	357,76	109,38	220,37
4	357,86	358,38	357,76	94,25	264,13
5	357,86	1207,6	357,76	147,00	1060,63
6	357,87	1432,5	357,76	142,88	1289,62
7	357,86	858,25	357,76	152,63	705,62
8	357,86	353,75	357,76	75,75	278,00
9	357,86	41,38	357,76	27,13	14,25
10	357,86	46,38	357,76	33,00	13,38
11	357,86	128,5	357,76	55,50	73,00
12	357,86	117,88	357,76	29,00	88,88
13	357,86	528,25	357,76	67,00	461,25
14	357,87	918,38	357,76	114,38	804,00
15	357,86	197,88	357,76	42,00	155,88
16	357,87	135,63	357,76	27,75	107,88

Vzorek č. 12c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	194,13	357,76	56,00	138,13
2	357,86	300	357,76	112,50	187,50
3	357,86	338,25	357,76	95,88	242,37
4	357,86	441,25	357,76	93,00	348,25
5	357,86	2059,6	357,76	188,63	1871,00
6	357,86	977,38	357,76	106,88	870,50
7	357,86	356,63	357,76	79,00	277,63
8	357,86	247,63	357,76	99,88	147,75
9	357,86	41,38	357,76	39,38	2,00
10	357,86	62,5	357,76	37,63	24,87
11	357,86	134,13	357,76	40,00	94,13
12	357,86	400,75	357,76	68,63	332,12
13	357,86	1190,1	357,76	107,75	1082,38
14	357,86	1043,9	357,76	102,75	941,13
15	357,86	138,88	357,76	50,00	88,88
16	357,86	145,38	357,76	80,25	65,13

Vzorek č. 13a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	180,63	357,76	46,25	134,38
2	357,86	4,88	357,76	2,50	2,38
3	357,86	-1,5	357,76	5,13	-6,63
4	357,86	8,63	357,76	8,63	0,00
5	357,87	135,25	357,76	62,13	73,12
6	357,87	50,38	357,76	24,00	26,38
7	357,87	1220,1	357,76	120,13	1100,00
8	357,87	630,75	357,76	89,75	541,00
9	357,86	12,75	357,76	19,13	-6,38
10	357,86	10,5	357,76	13,38	-2,88
11	357,86	12,38	357,76	14,75	-2,37
12	357,87	162,13	357,76	107,00	55,13
13	357,87	139,38	357,76	91,25	48,13
14	357,87	174	357,76	57,25	116,75
15	357,87	1527,1	357,76	130,88	1396,25
16	357,87	972,63	357,76	101,25	871,38

Vzorek č. 13b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	908,63	357,76	132,75	775,88
2	357,87	118	357,76	48,88	69,12
3	357,86	40,75	357,76	25,50	15,25
4	357,87	420,25	357,76	76,50	343,75
5	357,87	1203,5	357,76	99,25	1104,25
6	357,87	1364,6	357,76	105,50	1259,13
7	357,87	838,5	357,76	117,75	720,75
8	357,87	387,63	357,76	96,00	291,63
9	357,86	50,88	357,76	34,25	16,63
10	357,86	89,13	357,76	60,75	28,38
11	357,87	648	357,76	106,63	541,37
12	357,87	308,5	357,76	47,00	261,50
13	357,87	707	357,76	49,75	657,25
14	357,87	1335,6	357,76	137,63	1198,00
15	357,87	842,25	357,76	116,75	725,50
16	357,87	424,75	357,76	88,63	336,12

Vzorek č. 13c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,87	546,75	357,76	85,38	461,37
2	357,86	31,88	357,76	23,00	8,88
3	357,86	21	357,76	18,25	2,75
4	357,87	229,38	357,76	47,00	182,38
5	357,87	1109,3	357,76	79,38	1029,87
6	357,87	1732,8	357,76	131,00	1601,75
7	357,87	461,75	357,76	82,13	379,62
8	357,87	498,25	357,76	131,25	367,00
9	357,86	6,5	357,76	10,50	-4,00
10	357,86	20,75	357,76	9,88	10,87
11	357,86	131	357,76	31,00	100,00
12	357,86	649,38	357,76	72,88	576,50
13	357,87	1144,5	357,76	90,25	1054,25
14	357,87	881	357,76	65,50	815,50
15	357,87	563,75	357,76	88,75	275,00
16	357,87	354,75	357,76	109,25	245,50

Vzorek č. 14a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	196,75	357,76	74,25	122,50
2	357,86	10,38	357,76	4,63	5,75
3	357,86	4,38	357,76	-2,5	4,63
4	357,84	193,13	357,76	80,88	112,25
5	357,86	1245,5	357,76	147,00	1098,50
6	357,84	1055,8	357,76	112,75	923,00
7	357,84	141,63	357,76	66,38	75,25
8	357,84	122,5	357,76	53,63	68,87
9	357,86	6,88	357,76	-5,0	7,38
10	357,86	11,75	357,76	8,50	3,25
11	357,84	110,38	357,76	47,88	62,50
12	357,84	250,25	357,76	69,25	181,00
13	357,84	1281	357,76	138,50	1142,50
14	357,84	1102,6	357,76	133,25	969,38
15	357,84	182,38	357,76	75,63	106,75
16	357,84	136,88	357,76	61,75	75,13

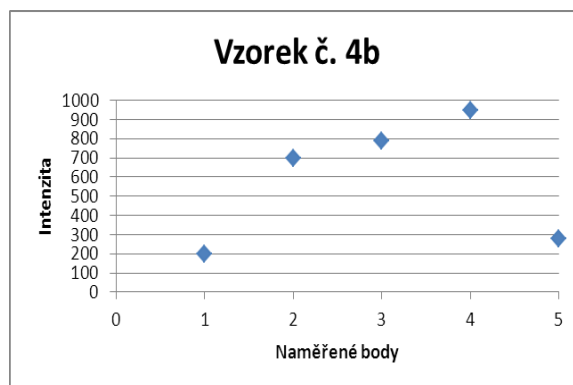
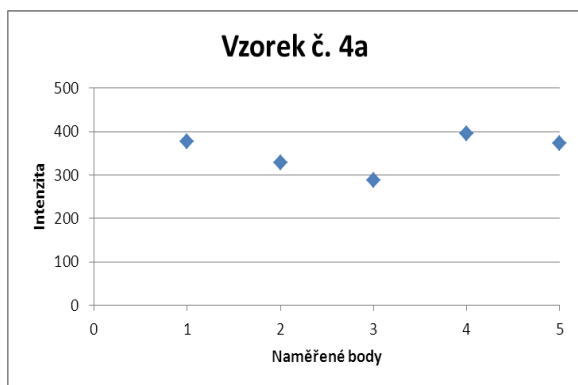
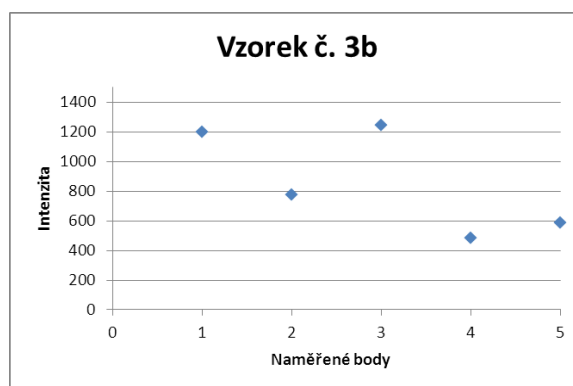
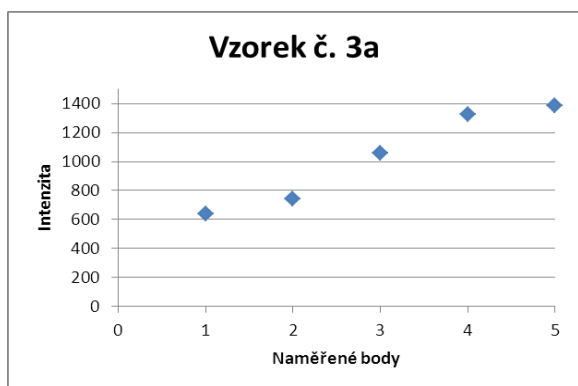
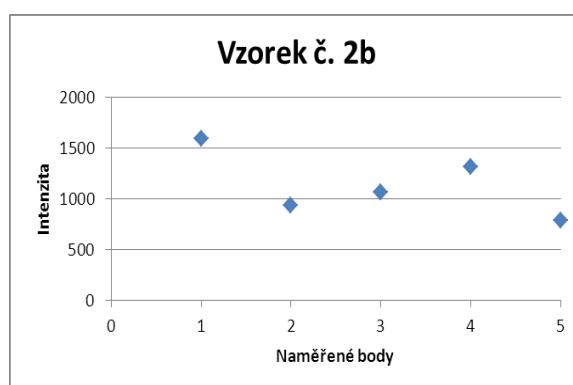
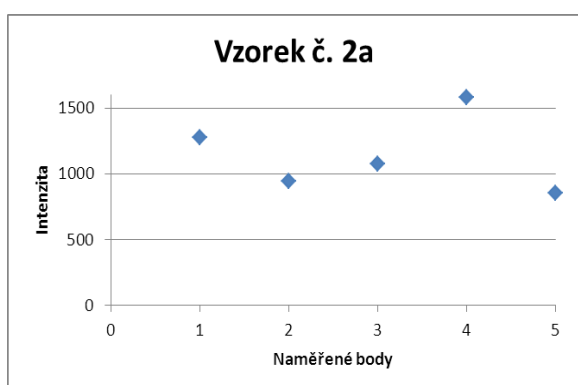
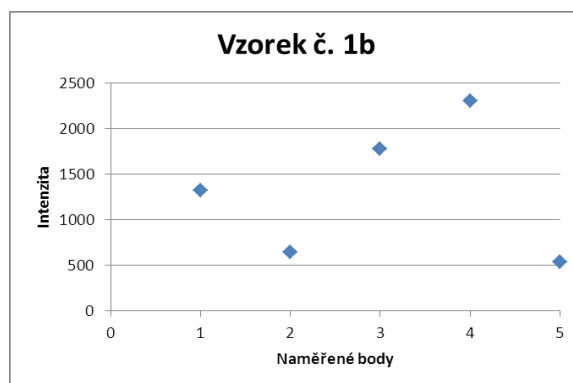
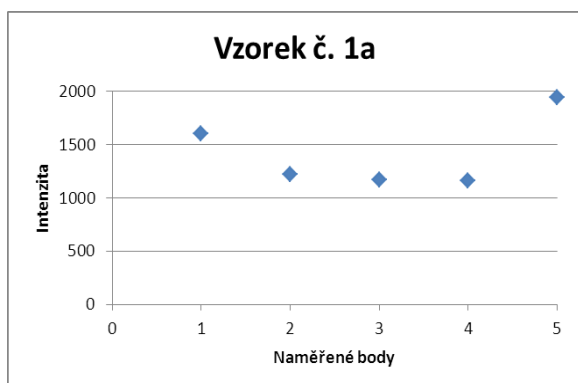
Vzorek č. 14b					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,84	998,13	357,76	154,75	843,38
2	357,86	106,25	357,76	44,75	61,50
3	357,84	15,25	357,76	7,63	7,62
4	357,84	41,63	357,76	20,75	20,88
5	357,84	1332,4	357,76	156,25	1176,13
6	357,84	1297,6	357,76	157,00	1140,63
7	357,84	195	357,76	46,13	148,87
8	357,84	198,13	357,76	76,88	121,25
9	357,86	5,25	357,76	8,13	-2,88
10	357,86	22,38	357,76	14,63	7,75
11	357,86	60,63	357,76	34,88	25,75
12	357,84	269,75	357,76	98,88	170,87
13	357,84	470,38	357,76	75,00	395,38
14	357,84	806,38	357,76	98,00	708,38
15	357,86	195,38	357,76	62,88	132,50
16	357,84	227,75	357,76	91,38	136,37

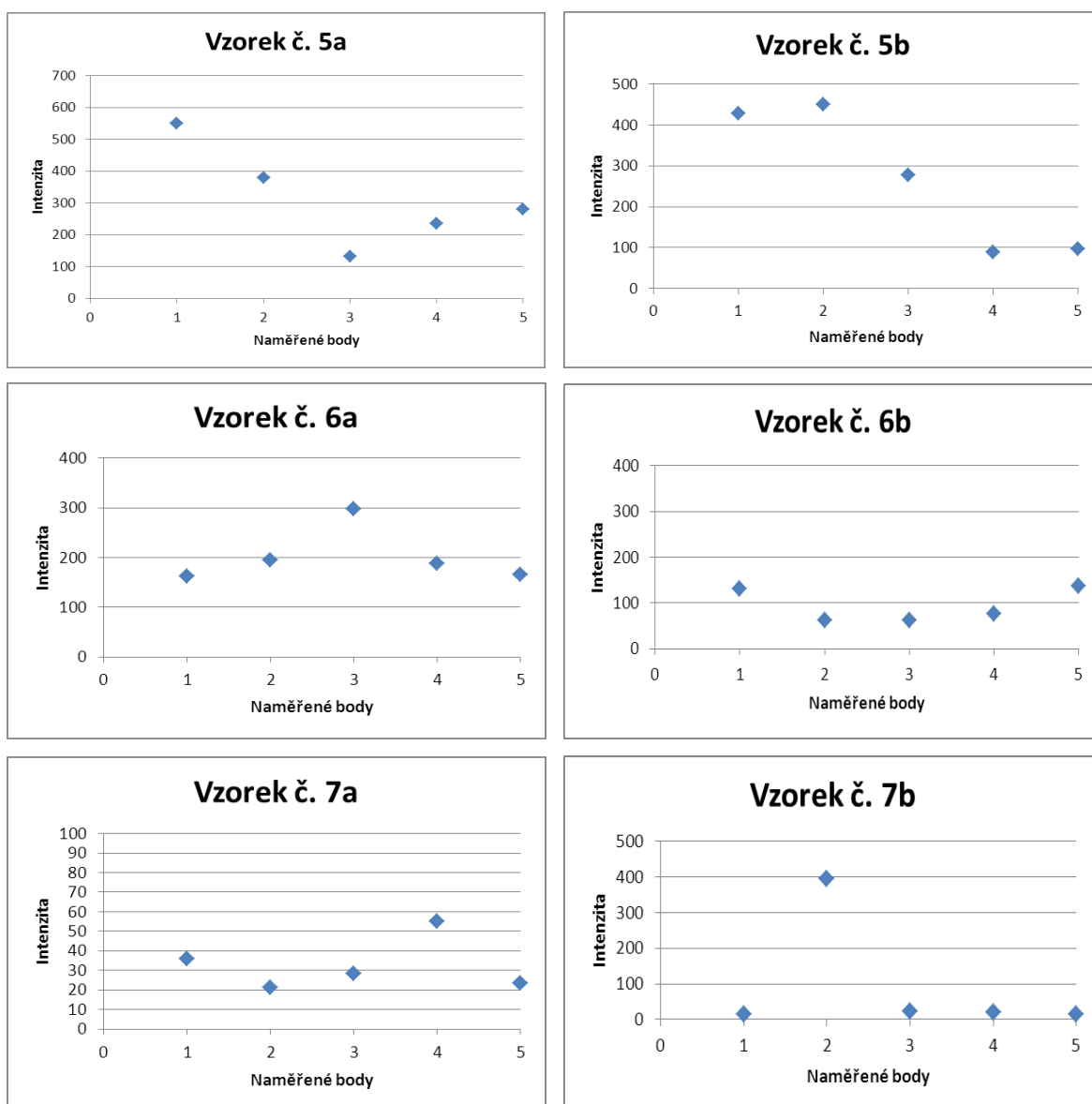
Vzorek č. 14c					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	226,38	357,76	17,75	208,63
2	357,86	20,63	357,76	9,13	11,50
3	357,86	10,75	357,76	5,63	5,12
4	357,84	1336,6	357,76	121,25	1215,38
5	357,84	520,25	357,76	106,88	413,37
6	357,84	133,25	357,76	53,13	80,12
7	357,84	179,13	357,76	64,63	114,50
8	357,84	300,5	357,76	82,00	218,50
9	357,84	299,5	357,76	47,13	252,37
10	357,84	471,63	357,76	60,38	411,25
11	357,84	1013,5	357,76	112,88	900,62
12	357,84	1517,1	357,76	179,75	1337,38
13	357,84	395,13	357,76	75,50	319,63
14	357,84	97	357,76	27,50	69,50
15	357,84	265	357,76	110,38	154,62
16	357,84	170,63	357,76	85,25	85,38

Vzorek č. 15a					
Měření	Max		Min		Rozdíl
	A	B	A	B	
1	357,86	312	357,76	59,75	252,25
2	357,86	40,63	357,76	23,38	17,25
3	357,86	356	357,76	104,13	251,87
4	357,86	342,5	357,76	91,38	251,12
5	357,86	211,88	357,76	57,50	154,38
6	357,86	1277,8	357,76	160,13	1117,62
7	357,86	1068	357,76	117,75	950,25
8	357,86	461,5	357,76	87,25	374,25
9	357,86	12	357,76	9,00	3,00
10	357,86	21,38	357,76	23,00	-

Příloha 2 Grafy vzorků podélného měření v linii s různými koncentracemi barviva

1. Série vzorků





Příloha 3 Pomocné výpočty**a) Obsah barviva v linii stěru [g/m]**

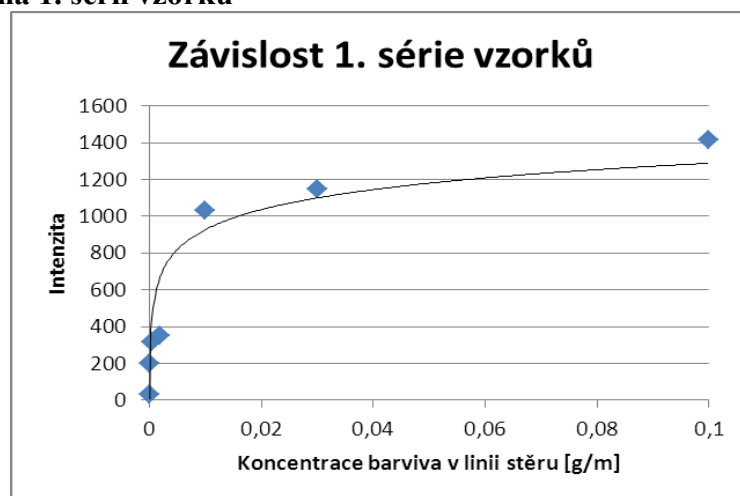
Koncentrace [%]	Nanášené barvivo [g]	Délka linie stěru [m]	Stíraná plocha [m]	Obsah barviva [g/m]
100	0,005	0,05	0,1	0,1
30	0,005	0,05	0,1	0,03
10	0,005	0,05	0,1	0,01
2	0,005	0,05	0,1	0,002
0,5	0,005	0,05	0,1	0,0005
0,1	0,005	0,05	0,1	0,0001
0,01	0,005	0,05	0,1	0,00001

b) Obsah Cr v linii stěru [g/m]

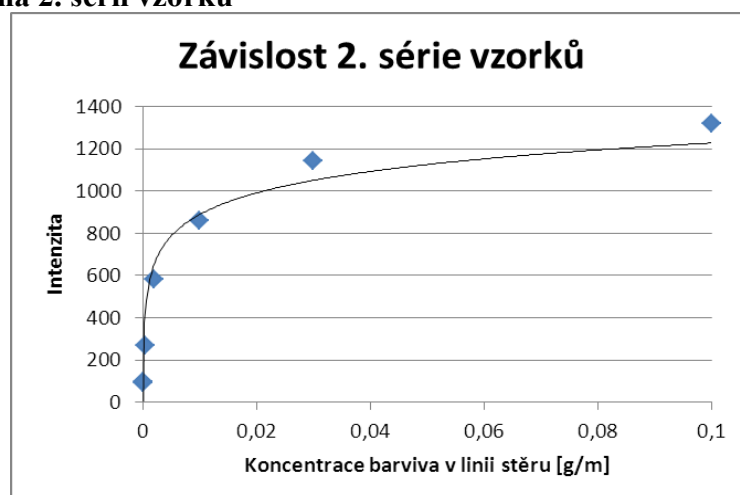
Koncentrace [%]	Obsah Cr v barvivu [mg/l]	Délka linie stěru [m]	Roztok [l]	Hmotnost Cr [mg/l]	Cr [g/m]
100	2,29	0,05	0,01	0,0229	0,000458
30	0,68	0,05	0,01	0,0068	0,000136
10	0,22	0,05	0,01	0,0022	0,000044
2	0,05	0,05	0,01	0,0005	0,00001
0,5	0,03	0,05	0,01	0,0003	0,000006
0,1	0,01	0,05	0,01	0,0001	0,000002
0,01	<0,01	0,05	0,01	-	-

Příloha 4 Grafy závislosti vzorků s ředěným barvivem

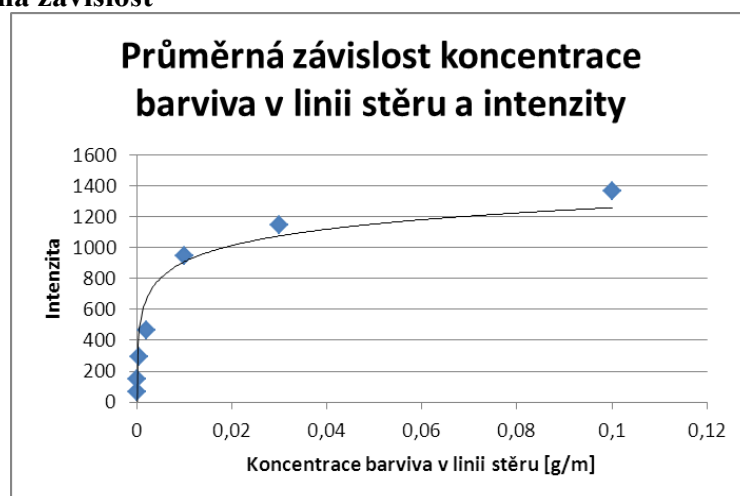
a) Měření na 1. sérii vzorků



b) Měření na 2. sérii vzorků



c) Průměrná závislost



Příloha 5 Tabulky prvků jednotlivých stěrů z reálného prostředí

Vzorek 1.							Rozdíly	
prvek	vlnová délka	pozadí	před		po		před	po
Ni	346,14	346,112	56	25,63	89,63	31,25	30,37	58,38
Co	346,589	346,533	81,38	37,25	114	27,63	44,13	86,37
Zr	351,934	351,906	33,5	31,75	42,13	26	1,75	16,13
Fe	358,135	358,037	313,88	76,5	531,88	118,38	237,38	413,5
Ti	365,335	365,265	176,5	31,25	439,13	45,5	145,25	393,63
Cr	359,356	359,314	58,5	36,25	87,75	54,38	22,25	33,37
Cd	361,016	360,988	68,38	53,38	108,75	65	15	43,75
Sr	346,491	346,421	25	21	25,88	18	4	7,88
Li	670,821	670,75	-	-	160,5	33	0	127,5
Se	203,913	203,899	-	-	6	-14	0	20

Vzorek 2.							Rozdíly	
prvek	vlnová délka	pozadí	před		po		před	po
Ni	346,168	346,112	99,13	27,88	40,38	8	71,25	32,38
Co	346,589	346,533	62,25	16,88	59,13	8,5	45,37	50,63
Cd	361,016	360,988	110,88	40,13	78,75	30,5	70,75	48,25
Fe	358,121	358,037	393,38	129,63	351,88	69,5	263,75	282,38
Ti	365,335	365,265	801,63	33,38	566,38	16,25	768,25	550,13
Cr	359,356	359,314	71,38	39,13	60	22,75	32,25	37,25
Zr	351,92	351,906	18,75	18,13	11,5	14	0,62	0
Sr	346,435	346,421	11,75	14,25	11,25	5,38	0	5,87
Ba	553,556	553,517	-	-	73,5	57,5	0	16
W	430,236	430,196	-	-	315	71	0	244
Ca	442,521	442,481	-	-	157,5	5,38	0	152,12

Vzorek 3.							Rozdíly	
prvek	vlnová délka	pozadí	před		po		před	po
Ni	346,154	346,112	79,25	16,38	104,5	40,25	62,87	64,25
Zr	351,962	351,906	19,88	14,5	25,13	18,88	5,38	6,25
Cd	361,016	361,988	87,5	30,13	106,38	41,25	57,37	65,13
Fe	358,121	358,037	156,38	83,25	218,63	104,88	73,13	113,75
Ti	365,335	365,265	624,63	22,13	905	19,75	602,5	885,25
Co	346,575	346,533	16,88	3,25	22,63	11,63	13,63	11
Cr	359,356	359,314	33,13	27,38	43,38	30,25	5,75	13,13
Sr	346,505	346,421	10,75	8,63	10,25	0,63	2,12	9,62
Se	203,986	203,899	-	-	18,5	-14	0	32,5
W	430,236	430,196	-	-	86,5	6	0	80,5
Ca	442,521	442,481	-	-	32	13	0	19
Ba	553,569	553,517	-	-	24	-2,5	0	26,5

Vzorek 4.							Rozdíly	
prvek	vlnová délka	pozadí	před		po		před	po
Ni	346,154	346,112	93,63	18,5	96,63	23	75,13	73,63
Ti	365,335	365,265	774,25	22,38	1057,63	29,88	751,87	1027,75
Cd	361,016	360,988	100,88	23,1	115,75	46,25	77,38	69,5
Fe	358,121	358,037	175,13	94,13	387,38	148,5	81	238,88
Co	346,589	346,533	19,38	11,88	30,88	12,5	7,5	18,38
Sr	346,505	346,421	14	-3,13	13,13	4,25	17,13	8,88
Zr	351,934	351,96	19	14,25	20,38	26,5	4,75	0
Cr	359,356	359,314	45,75	30,13	52,5	37,13	15,62	15,37
Ba	553,543	553,517	-	-	62	43	0	19
W	430,25	43,196	-	-	115,5	40,5	0	75
Ca	442,521	442,481	-	-	32	3,5	0	28,5
Li	670,832	670,75	-	-	202	26,5	0	175,5
Sn	189,923	189,909	-	-	23	3	0	20
Se	203,913	203,899	-	-	2,5	-7,5	0	10

Vzorek 5.							Rozdíly	
prvek	vlnová délka	pozadí	před		po		před	po
Ni	346,14	346,112	76	39,5	80,13	28,88	36,5	51,25
Ti	365,335	365,265	890,13	35,88	745,63	26,5	854,25	719,13
Cd	361,016	360,988	144,130	72,730	128,130	58,630	71,400	69,500
Fe	358,121	358,037	683,13	133,5	620,5	136,88	549,63	483,62
Co	346,575	346,533	113,38	36,5	100,25	38	76,88	62,25
Cr	359,356	359,314	112,38	62,63	98,38	43,13	49,75	55,25
Sr	346,505	346,421	21,88	8,13	18,13	12,13	13,75	6
Zr	351,934	346,505	25,75	20,88	26,75	24	4,87	2,75
Ba	553,569	553,517	-	-	184,5	54	0	130,5
W	430,264	430,196	-	-	198	21,5	0	176,5
Ca	442,535	442,481	-	-	79	9	0	70
Sn	190,024	189,909	-	-	10,5	2,5	0	8
Se	203,9133	203,899	-	-	5,5	4	0	1,5

Příloha 6 Prvky obsažené na stěrech s reálným prachem

